Beilstein, Friedrich Konrad, 1838-1906

BEILSTEINS HANDBUCH
DER ORGANISCHEN CHEMIE

VIERTE AUFLAGE

DIE LITERATUR BIS 1. JANUAR 1910 UMFASSEND

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

BEARBEITET VON

BERNHARD PRAGER UND PAUL JACOBSON

UNTER STÄNDIGER MITWIRKUNG VON

PAUL SCHMIDT UND DORA STERN

ERSTER BAND

LEITSÄTZE FÜR DIE SYSTEMATISCHE ANORDNUNG. — ACYCLISCHE KOHLENWASSERSTOFFE, OXY- UND OXO-VERBINDUNGEN

Published and distributed in the Public Interest by Authority of the Alien Property Custodian under License No. A-149

Photo-Lithoprint Reproduction

EDWARDS BROTHERS, INC.

PUBLISHERS

ANN ARBOR, MICHIGAN

1943

BERLIN

VERLAG VON JULIUS SPRINGER

1918

FÖRDERER,

WELCHE DURCH HOCHHERZIGE GABEN DIE AUSFÜHRUNG DES WERKES UNTERSTÜTZTEN, DAS MIT DEM VORLIEGENDEN BANDE ERÖFFNET WIRD:

AKTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION, BERLIN
GEHEIMRAT E. ARNHOLD, BERLIN
BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK, LUDWIGSHAFEN A. RH.
GEHEIMRAT F. BAYER, ELBERFELD
C. F. BÖHRINGER & SÖHNE, MANNHEIM-WALDHOF
GEHEIMRAT DR. H. T. v. BÖTTINGER
GEHEIMRAT DR. H. v. BRUNCK, LUDWIGSHAFEN A. RH.
DR. G. v. BRÜNING, HÖCHST A. M.
LEOPOLD CASSELLA & CO., FRANKFURT A. M.
CHEMISCHE FABRIK AUF AKTIEN, VORM. E. SCHERING, BERLIN
CHEMISCHE FABRIK GRIESHEIM-ELEKTRON, FRANKFURT A. M.
CHEMISCHE FABRIKEN VORM. WEILER-TER MEER, UERDINGEN
PROF. DR. L. DARMSTÄDTER, BERLIN
DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT, FRANKFURT A. M.
GEHEIMRAT PROF. DR. C. DUISBERG, LEVERKUSEN
FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO., LEVERKUSEN
FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING, HÖCHST A. M.
WIRKL. GEH. RAT PROF. DR. EMIL FISCHER, EXZELLENZ, BERLIN
DR. R. GEIGY, LEOPOLDSHÖHE
DR. W. HAARMANN, HOLZMINDEN
GEHEIMRAT PROF. DR. C. HARRIES, BERLIN
F. HOFFMANN-LA ROCHE & CO., BASEL
GEHEIMRAT PROF. DR. C. LIEBERMANN, BERLIN
DR. C. A. v. MARTIUS, BERLIN
DR. H. v. MEISTER, SINDLINGEN A. M.
E. MERCK, DARMSTADT
GEHEIMRAT DR. F. OPPENHEIM, BERLIN
DR. S. PFAFF, GROSS-LICHTERFELDE
GEHEIMRAT PROF. DR. R. PSCHORR, BERLIN-GRUNEWALD
SCHIMMEL & CO., MILTITZ BEI LEIPZIG
GEHEIMRAT PROF. DR. O. WALLACH, GÖTTINGEN
KONSUL H. WALLICH, BERLIN

Inhalt.

Leitsätze für die systematische Anordnung.

Erste Abteilung.

Acyclische Verbindungen

(Verbindungen der Fettreihe).

I. Kohlenwasserstoffe.

II. Oxy-Verbindungen

(Alkohole).

Vorwort.

In vierter Auflage beginnt hiermit ein Werk zu erscheinen, das seit mehr als drei Jahrzehnten in allen chemischen Laboratorien der Welt als täglicher Ratgeber bekannt ist. Sein Begründer — FRIEDRICH KONRAD BEILSTEIN in St. Petersburg —, welcher die erste Auflage 1880—1882, die zweite 1885—1889, die dritte 1892—1899 herausgab, übertrug 1896 der Deutschen Chemischen Gesellschaft die Sorge für den Fortbestand seiner Schöpfung. „Ergänzungsbände zur dritten Auflage" zu liefern, war die erste Aufgabe der Gesellschaft; sie wurde nach dreijähriger Vorbereitung in den Jahren 1900—1906 unter Leitung des Mitunterzeichneten (JACOBSON) gelöst. BEILSTEIN erlebte noch ihren Abschluß; zwei Wochen darauf schloß er die Augen.

Nach der Vollendung der Ergänzungsbände war ein Programm für die Weiterarbeit aufzustellen. Zwei Möglichkeiten standen zur Wahl, um den Anschluß des Werkes an den Fortschritt der Wissenschaft zu vermitteln. Man konnte die neuere Literatur nach einiger Zeit in Form eines zweiten Ergänzungswerks darbieten, oder man konnte das alte Material mit dem neu hinzugetretenen in einer vollkommen umgearbeiteten Auflage verschmelzen.

Der erste Weg hätte die Beibehaltung des Systems zur Voraussetzung gehabt, welches der dritten Auflage (und auch den früheren) zugrunde lag. Aber BEILSTEIN selbst hatte schon bei der Abfassung der dritten Auflage erkannt, daß innerhalb dieses Systems eine logische Verteilung des Stoffes nicht mehr möglich war; in seinem Schlußwort [1]) schreibt er:

> „Hier mußte eine völlige Neubearbeitung vorgenommen werden. Allein diese Neubearbeitung konsequent durchzuführen war eine Aufgabe, welche das Maß meiner Kräfte weit überstieg. Das ganze ungeheure Material umzustellen und umzuarbeiten hätte jahrelanger Vorarbeiten bedurft und, bei meinem vorgerückten Alter, war es zweifelhaft, ob ich die Arbeit überhaupt hätte zu Ende führen können."

Schon 1896, als einer der Unterzeichneten (J.) mit ihm brieflich über die Fortführung seiner Arbeit beriet, schrieb BEILSTEIN ihm: „Die Ausarbeitung eines neuen Systems für die 4. Auflage möge Ihre ständige Sorge sein." Auf Schritt und Tritt war bei Bearbeitung der Ergänzungsbände die Unzulänglichkeit des bisherigen Systems als kaum überwindbares Hemmnis empfunden worden.

---

[1]) Dritte Auflage, Bd. IV, S. V (1899).

So schied der erste Weg, gegen den auch Bedenken anderer Art hätten erhoben werden können, als ungangbar überhaupt aus. Es blieb der zweite: die Vorbereitung einer durchaus umgestalteten vierten Auflage.

Die Aufgabe, an die hiernach zuerst heranzutreten war, — die Ausarbeitung eines neuen Systems — wurde in Beratungen, welche den größten Teil des Jahres 1907 in Anspruch nahmen, von den beiden unterzeichneten Redakteuren in Gemeinschaft mit zwei Mitarbeitern, Herrn Dr. PAUL SCHMIDT und Frl. Dr. DORA STERN, durchgeführt. Nun folgte die Einordnung des bis dahin gesammelten Materials in dieses neue System, die auch — soweit möglich — mit einer kritischen Durchsicht und Reinigung des Textes der dritten Auflage einschließlich ihrer Ergänzungsbände verbunden wurde. Diese zweite Periode der Vorbereitung bedurfte einer fünfjährigen angestrengten Arbeit (1908—1912). Sie bot zugleich eine Prüfungszeit für die Brauchbarkeit des Systems. Die Redaktion hat die Erfahrung gemacht, daß jeder auftretenden Verbindung mit Sicherheit — in verwickelteren Fällen natürlich durch nicht ganz einfache Überlegungen — die ihr zukommende Stelle bezeichnet werden konnte. Sie hofft danach, daß auch die Benutzer im Aufsuchen der Verbindungen keine wesentlichen Schwierigkeiten finden werden. Vorbedingung hierfür ist selbstverständlich Vertrautheit mit den Grundzügen des Systems (vgl. dazu S. XVI).

Endlich war die Einfügung der neueren Forschungsergebnisse vorzunehmen, die seit dem Abschluß der „Ergänzungsbände" hinzugekommen waren. Hierbei war zu entscheiden, ob man für alle Bände der neuen Auflage den gleichen Schlußtermin für die Berücksichtigung der Literatur wählen oder den Schlußtermin für jeden Band oder gar für jeden Bogen weiter vorschieben sollte. Auf Vorschlag der Redaktion beschloß der Vorstand der Deutschen Chemischen Gesellschaft, einen einheitlichen Schlußtermin für das ganze Werk gelten zu lassen, weil ein solcher für die Benutzer leicht im Gedächtnis zu behalten ist, und weil bei solchem Verfahren die Drucklegung rascher zum Abschluß gebracht werden kann, auch der Umfang nicht gar zu gewaltig wird. Die „Aktualität" ist ja für ein Werk, dessen großer Umfang eine vieljährige Druckzeit bedingt, überhaupt auf keinem Wege zu erreichen; sie kann günstigsten Falles immer nur für die letzterschienene Lieferung — also für einen kleinen Ausschnitt des gesamten Gebiets — verwirklicht werden. Für ein lexikalisches Werk, das bestimmt ist, durch viele Jahrzehnte die Grundlage für die Orientierung zu bilden, ist es von geringem Belang, ob die Aufnahme des Materials etwas mehr oder weniger weit getrieben wird.

Doch muß dem Benutzer die Möglichkeit gegeben werden, sich über die nach dem Schlußtermin hinzugekommenen Ergebnisse bequem zu unterrichten. Im Hinblick hierauf wurde der 1. Januar 1910 als Schlußtermin gewählt. Denn mit diesem Zeitpunkt beginnt ein anderes Unternehmen der Deutschen Chemischen Gesellschaft: die zusammenfassende Registrierung der organisch-chemischen Literatur durch die von R. STELZNER nach dem RICHTERschen Formelsystem bearbeiteten „Literatur-Register der Organischen Chemie". Dieses in

Zweijahresbänden erscheinende Werk [1]) ist also zunächst bestimmt, eine fortlaufende Ergänzung zu den Angaben des Handbuchs zu bieten, das mit dem vorliegenden Bande eröffnet wird. Für später ist in Aussicht genommen, einen größeren Zeitraum durch Ergänzungsbände zur vierten Beilstein-Auflage zusammenzufassen.

Die dritte Beilstein-Auflage mit ihren Ergänzungsbänden umfaßte rund 700 Druckbogen und stellte den Besitzstand der Organischen Chemie etwa um die Jahrhundertwende dar [2]). Die vierte Auflage bringt ihn für den Schluß des ersten Jahrzehnts des neuen Jahrhunderts. In dem einen Jahrzehnt von 1900—1909 war der Materialzuwachs in seiner Größe annähernd gleich dem gesamten bis 1900 angesammelten Stoff [3]). Die vierte Auflage hat demgemäß eine etwa doppelt so große Aufgabe zu bewältigen als die dritte einschließlich ihrer Ergänzungsbände. Sie wird trotzdem durch Zusammenziehung der Artikel und andere Maßnahmen davor bewahrt bleiben, den doppelten Umfang zu erreichen. Die bisherigen Erfahrungen berechtigen zu der Erwartung, daß das Material sich auf etwa 1000 Druckbogen (= 16 000 Seiten) darstellen lassen wird, die auf 15 Bände verteilt werden sollen.

Im vorangehenden haben wir Mitteilungen über die Geschichte des Werks, die zeitliche Begrenzung seines Inhalts und die Hilfsmittel zu seiner Ergänzung gemacht. Wie wir uns zu den Einzelfragen der redaktionellen Handhabung, für welche Richtlinien zu gewinnen waren, gestellt haben, darüber wird — soweit es für den Benutzer wichtig erscheint — in den „Erläuterungen für den Gebrauch" Auskunft gegeben, die sich auf S. XIX—XXIV diesem Vorwort anschließen. Hier aber mögen noch eine allgemeine Kennzeichnung des Inhalts, Bitten um Unterstützung durch die Benutzer des Werks und einige Bemerkungen betreffs des Systems Platz finden.

Wie in den früheren Auflagen, so ist auch bei der Bearbeitung der neuen Auflage das Hauptziel gewesen:

> eine auf Grund der Strukturformeln systematisch geordnete Zusammenstellung aller organischen Verbindungen zu geben, innerhalb deren man für jeden einzelnen Stoff bequem die wichtigsten Angaben über Bildung, Eigenschaften und Verhalten und einen möglichst vollständigen Literaturnachweis findet.

---

[1]) Erschienen ist der erste Band für die Literaturjahre 1910 und 1911 und der größte Teil des zweiten für die Literaturjahre 1912 und 1913. Die Hemmung des Fortschritts, die durch den Krieg veranlaßt ist, wird hoffentlich in nicht zu ferner Zeit überwunden werden können.

[2]) Für den Stoff des ersten Ergänzungsbandes war die Literatur bis zum 1. Juli 1899, für denjenigen des letzten bis zum 1. Juli 1903 berücksichtigt worden.

[3]) In seiner Statistik führt M. M. Richter in seinem „Lexikon der Kohlenstoffverbindungen" [3. Aufl. (Leipzig und Hamburg 1912), S. 4709] 74 174 bekannte organische Verbindungen für den 1. April 1899 auf, 144 150 für den 1. Januar 1910.

In den früheren Auflagen fanden sich am Beginn der einzelnen Kapitel zuweilen — aber durchaus nicht an allen Stellen, die dafür Gelegenheit geboten hätten, — als Einleitung für die behandelte Körperklasse allgemeine Angaben über Bildungsweisen und Verhalten. Die Durchsicht dieser Kapitel-Einleitungen hat ergeben, daß ihr Inhalt das Ergebnis einer vom Zufall stark beeinflußten Auswahl war. Wir waren daher vor die Entscheidung gestellt, ob wir diese Einleitungen zu einer möglichst erschöpfenden Gruppen-Charakteristik ausbauen oder überhaupt eine allgemeine Kennzeichnung der Gruppen unterlassen sollten. Ersteres hätte den ohnehin schon bedrohlichen Umfang des Werks noch beträchtlich vergrößert, die Durchführung mit den zur Verfügung stehenden Kräften in Frage gestellt. Auch darf man sich nicht verhehlen, daß eine objektive Lösung der Aufgabe überhaupt nicht möglich ist. Denn die für eine Gruppen-Charakteristik notwendige Unterscheidung zwischen Allgemeinem und Individuellem wird immer stark vom subjektiven Ermessen abhängig sein. Sie erfordert eine Abschätzung der in der Original-Literatur enthaltenen Angaben nach ihrem Wert und paßt daher besser für Werke von lehrbuchartigem Charakter. In diesem Handbuch glaubten wir nach reiflicher Überlegung, ganz auf allgemeine Gruppen-Charakteristiken verzichten zu sollen. Dagegen haben wir es uns besonders angelegen sein lassen, den Text der einzelnen Artikel über die Hauptvertreter der verschiedenen Gruppen gründlich auch aus der älteren Literatur zu ergänzen. Wieviel in dieser Richtung geschehen ist, wird dem Kenner der früheren Auflagen nicht entgehen, wenn er im vorliegenden ersten Bande z. B. die Artikel „Äthylalkohol“, „Aceton“ und ähnliche durchsieht. Wir glauben, durch diese Vervollständigung dem Benutzer einen erwünschten Ersatz für die lückenhaften Kapitel-Einleitungen der älteren Auflagen, in welchen zudem die Literaturnachweise meist fehlten, zu bieten.

Trotzdem war es nicht angängig, von Kapitel-Einleitungen ganz abzusehen. Als solche sind vielmehr an mehreren Stellen kurze Darlegungen über die wichtigsten Nomenklatur-Gebräuche für die verschiedenen Körperklassen gebracht worden. Ferner dienten sie uns für die Anführung von mancherlei wichtigen Angaben, welche in die Einzel-Artikel gar nicht aufgenommen werden konnten, weil sie sich auf Gemische von Homologen beziehen. Auch glaubten wir, dem Benutzer durch Hinweise auf Abhandlungen oder größere Werke zu dienen, in denen er Literatur-Zusammenstellungen, vergleichendes Material über physikalisches oder chemisches Verhalten, allgemeinere Untersuchungen oder Betrachtungen über Konstitution u. dgl. findet.

Wenn wir demnach Kapitel-Einleitungen in beschränktem Ausmaß und unter Veränderung ihres Charakters beibehielten, so haben wir von einer allgemeinen Einleitung über Theorien der organischen Chemie, physikalische Bestimmungsmethoden und Regelmäßigkeiten, Wirkung von Reagenzien u. dgl. ganz abgesehen. Eine vollständige Behandlung solcher Gegenstände würde ein mehrbändiges Handbuch für sich beanspruchen. Eine Darstellung, wie sie z. B. die dritte Auflage auf kaum 100 Seiten brachte, — dem Inhalt nach, wie in

den Literaturnachweisen lückenhaft — schien uns dem Charakter dieses Handbuchs nicht angemessen. Auch sind wir der Meinung, daß man im „Beilstein" über Fragen der oben angedeuteten Art gar nicht Auskunft erwartet, vielmehr für das Wichtigste die gebräuchlichen Lehrbücher, für die Einzelheiten aber die Spezialwerke über allgemeine und physikalische Chemie, chemische Arbeitsmethoden usw. zu Rate ziehen wird.

Korrekte Wiedergabe der Original-Angaben, soweit sie heute noch Geltung beanspruchen können, in der durch den Raum gebotenen Kürze, war unser vornehmliches Bestreben. Nach Möglichkeit haben wir uns bemüht, Angaben des alten Textes, welche dem Stand der heutigen Kenntnisse nicht mehr entsprechen oder auch schon auf Grund der älteren Literatur nicht richtig abgefaßt waren, auszumerzen bezw. zu verbessern. Gerade diese Arbeit erforderte einen außerordentlichen Zeitaufwand. Zuweilen freilich erweist es sich überhaupt als unmöglich, den als verdächtig erkannten Sätzen nur durch das Studium der Literatur ohne erneute experimentelle Untersuchung oder spezialistische Erfahrung eine einwandfreie Fassung zu geben. Die Benutzer des Werkes werden daher gebeten, der Redaktion für die Verbesserung von Stellen, die ihrem Sondergebiet angehören, Vorschläge zu machen, welche in den Berichtigungsverzeichnissen oder den Ergänzungsbänden verwertet werden können.

Die Autoren, welche Gegenstände, für die in der älteren Literatur verworrene Angaben vorliegen, durch neue Untersuchungen klären, würden sich ein großes Verdienst erwerben, wenn sie in ihren Veröffentlichungen genau angäben, welche Angaben der älteren Literatur endgültig zu streichen bezw. zu ändern sind. Leider geschieht dies nur selten, und es schleppen sich daher Sätze von Auflage zu Auflage fort, welche der Herausgeber zwar als änderungsbefürftig erkennt, ohne aber trotz aller Mühe eine Handhabe zur korrekten Umgestaltung gewinnen zu können.

Wo die älteren Forscher offenbar Gemische in Händen hatten, entschlossen wir uns mehrfach, auf die inhaltliche Berücksichtigung ihrer Arbeiten ganz zu verzichten und lediglich die Literatur-Zitate zu erhalten. In solcher Weise sind wir auch zuweilen gegenüber neueren Arbeiten verfahren, die nicht zu klaren Ergebnissen geführt haben und eine korrekte Zusammenfassung in kurzer Form nicht zuließen.

Sehr groß ist die Zahl der Fälle, in welchen die in der Original-Literatur gegebene Formulierung einer Verbindung einer Änderung bedarf, weil z. B. für das Ausgangsmaterial sich eine andere Strukturauffassung ergeben hat oder neue Untersuchungen über ähnliche Verbindungen die alte Auffassung als irrtümlich erkennen ließen. Wir waren bestrebt, die nötigen Veränderungen auszuführen, und sind sehr häufig bei zweifelhaften Fällen mit Fachgenossen in Briefwechsel über die vorzunehmende Umformulierung getreten. Es ist indessen, wie jeder zugeben wird, unmöglich, eine Gewähr dafür zu übernehmen, daß in jedem Falle, der einer neuen Formulierung bedarf, diese Notwendigkeit erkannt wird, sofern nicht die Original-Literatur direkt darauf hinweist. Vielleicht ist manchen Verbindungen ihre zeitgemäße Umformulierung vorenthalten geblieben.

Auch hierfür erbitten wir Mitteilungen unserer Leser. Besonders dankbar wären wir, wenn solche für den Stoff der späteren Bände uns so rechtzeitig zugingen, daß sie bei der Drucklegung des Textes noch verwertet werden können.

Die strukturelle Deutung der einzelnen Verbindungen ist ja für unser Handbuch von besonderer Wichtigkeit. Denn sie bietet den Anhalt für ihre systematische Einordnung.

Damit kommen wir noch einmal auf das System zu sprechen, das wir der neuen Auflage zugrunde gelegt haben. Bei seiner Ausarbeitung (vgl. S. XII) behielten wir zwar im Auge, nicht gar zu sehr von der Anordnung abzuweichen, welche den Benutzern der früheren Auflage vertraut geworden ist. Aber dieser Gesichtspunkt konnte doch nur festgehalten werden, soweit sich jene Anordnung bewährt hatte. Bedeutende Änderungen waren unvermeidlich, vor allem aber Beseitigung jeder Unsicherheit über den zuzuweisenden Ort.

An dieser Stelle können wir im wesentlichen nur auf die „Leitsätze" hinweisen, mit welchen der eigentliche Text des vorliegenden Bandes I beginnt (S. 1—46). Die Mühe, sich durch ihr Studium mit dem System vertraut zu machen, wird sich bald bei dem Gebrauch des Handbuchs reichlich verzinsen. Leicht ist ihre Lektüre nicht; aber eine so umfängliche Aufgabe, wie sie in der Systematisierung von rund 150 000 Individuen gestellt wird, erfordert naturgemäß Gedankengänge, denen zu folgen ohne eine gewisse Anstrengung nicht möglich ist. Wir wollen noch darauf aufmerksam machen, daß diesem Vorwort auf S. XXXII—XXXV eine abgekürzte Übersicht des Systems folgt (s. ferner in den „Erläuterungen" S. XXIV über Anführung der Systemnummern u. dgl.).

Jedes System deckt gewisse Zusammenhänge auf und verschleiert andere. Wir sind daher der Ansicht, daß Verschiedenartigkeit der Systeme in den einzelnen Lehrbüchern nur erwünscht ist, Uniformierung geradezu schädlich sein würde, und haben mit unserem System keineswegs ein allgemeines Modell für die Anordnung der organischen Verbindungen schaffen wollen. Für uns kam es in erster Linie darauf an, eine Grundlage zu gewinnen, die scharfe Entscheidung für jeden Einzelfall zuläßt, und sie in solchem Maße auszubauen, wie es die Bedürfnisse der Gegenwart und der Zukunft — soweit sich letztere voraussehen lassen — für ein Handbuch zu erfordern schienen, das gezwungen ist, alle bekannten Verbindungen unterzubringen. Nach bestem Wissen und Gewissen haben wir uns bemüht, eine praktische Lösung der Aufgabe zu finden.

Konsequente Behandlung gleichartiger Fälle mußten wir vor allem erstreben — selbst auf die Gefahr hin, von Gewohntem abzuweichen. Hierher gehört z. B. die Abtrennung aller Verbindungen, in deren Molekülen sich ein heterocyclisches System befindet, von den acyclischen Verbindungen, mit denen sie in genetischen Beziehungen stehen (vgl. Leitsätze, S. 2). So findet man also z. B. Bernsteinsäureanhydrid nicht mehr im Anschluß an Bernsteinsäure, sondern in der Hauptabteilung „heterocyclische Verbindungen". In der dritten Auflage war durchaus willkürlich in der Behandlung solcher Fälle verfahren worden.

Besondere Schwierigkeit machte natürlich die Einreihung der tautomeren Verbindungen. Die Bestimmungen, durch welche wir diesen strukturveränderlichen Vagabunden festen Wohnsitz anzuweisen bemüht waren, bringen wir in den Leitsätzen auf S. 34—46. Der Leser wird dort finden, daß wir „Registrierort" — d. h. den für die eigentliche Besprechung maßgeblichen Ort — und „Hinweisort" unterscheiden. Wir möchten hier betonen, daß die Wahl des Registrierorts durchaus nichts über unsere Ansicht aussagt, welche von den möglichen Strukturformeln wir etwa für die wahrscheinlichste halten. Unsere Entscheidung ist vielmehr lediglich bedingt durch die Notwendigkeit, Reihen analoger Verbindungen, denen jedoch in der Original-Literatur — je nach Zeit der Beschreibung oder zufälliger Wahl der Autoren — verschiedenartige Formulierungen gegeben worden sind, systematisch gleichartig zu behandeln.

Wir schließen dieses Vorwort mit dem Ausdruck wärmsten Danks an alle, die an unserer Arbeit teilgenommen haben. In erster Linie haben wir Herrn Dr. Paul Schmidt und Frl. Dr. Dora Stern zu nennen, deren unermüdliche und einsichtsvolle Tätigkeit uns seit Beginn bis jetzt erhalten geblieben ist. Durch mehrjährige Zeiträume haben uns die Herren Dr. Rudolf Czensny, Dr. Alfred Wagner und Dr. Fritz Wolfheim wertvolle Dienste geleistet. In den letzten Jahren traten die Herren Dr. Eitel Dehn, Dr. Georg Cohn und Frau Dr. Cornelia Loria für die Zusammenstellung des Manuskripts hinzu.

Den Referenten des „Chemischen Zentralblatts" verdanken wir — ebenso wie bei der Bearbeitung der Ergänzungsbände zur 3. Auflage[1]) — so auch für die vierte Auflage die Einsendung von Auszügen aus der Original-Literatur.

Alle Mitarbeiter sind auf dem hier folgenden Blatte verzeichnet.

Für die Behandlung gewisser Grenzgebiete haben uns die Herren Prof. Dr. Richard Josef Meyer (Berlin), Prof. Dr. A. Rosenheim (Berlin), Geheimrat Prof. Dr. H. Thierfelder (Tübingen, früher Berlin) und Geheimrat Prof. Dr. H. Thoms (Berlin) sehr wertvolle Ratschläge und Auskünfte erteilt.

Die Arbeit, die in friedlichen Zeiten begonnen war, muß nun schon seit vier Jahren unter den Hemmnissen, welche der Krieg mit sich bringt, fortgeführt werden. Die Zusammenstellung des Manuskripts (1916 begonnen) und die Drucklegung des ersten Bandes (1917—1918) fielen vollständig in die Kriegszeit. Die Verlagsbuchhandlung Julius Springer hat sich ein besonderes Verdienst dadurch erworben, daß sie trotz der bestehenden Schwierigkeiten für ein verhältnismäßig rasches Zeitmaß des Drucks besorgt war.

Berlin, im Juni 1918.

Bernhard Prager. Paul Jacobson.

[1]) Vgl. Vorwort zum Ergänzungsband I [Hamburg 1901], S. V—VI.

Verzeichnis der Mitarbeiter.

Mitarbeiter der Redaktion:

Dr. Paul Schmidt (von 1907 an),
Dr. Dora Stern (von 1907 an),
Dr. Rudolf Czensny (von 1911 bis 1914),
Dr. Alfred Wagner (von 1913—1914),
Dr. Fritz Wolfheim (von 1914 bis 1916),
Dr. Georg Cohn (von 1917 an),
Dr. Cornelia Loria (von 1917 an),
Dr. Konrad Ilberg (von 1918 an).

Zeitweise beteiligte sich an Redaktionsarbeiten: Dr. Fritz Hönigsberger.

Die Bearbeitung einiger in naher Beziehung zur anorganischen Chemie stehenden Gegenstände besorgt Dr. Eitel Dehn.

Die Zusammenstellung des Registers besorgte Diplom-Chemiker Gregor Brillant.

An den Arbeiten der Drucküberwachung nahmen teil:
cand. phil. Friedrich Richter, Diplom-Chemiker Gregor Brillant.

Die Auszüge aus der Original-Literatur für die Zeit vom Abschluß der Ergänzungsbände zur 3. Auflage bis zum 1. Januar 1910 wurden von den nachstehend verzeichneten

**Mitarbeitern
des
Chemischen Zentralblattes
(Redakteur: Prof. Dr. Albert Hesse)**

geliefert:

Geheimrat Prof. Dr. E. Abderhalden in Halle,
Dr. E. Alefeld in Leipzig,
Dr. P. Alexander in Charlottenburg,
Dr. J. Bloch in Aken a. E.,
Prof. Dr. G. Bodländer † in Braunschweig,
Prof. Dr. W. Böttger in Leipzig,
Dr. C. Brahm in Charlottenburg,
Dr. O. Brill in Wien,
Dr. G. Bugge in Konstanz,
Prof. Dr. R. Burian in Leipzig,
Dr. H. Busch in Frankfurt a. M.,
Ing.-Chemiker P. Dauge in Riga,
Prof. Dr. M. Dittrich † in Heidelberg,
Dr. F. Düsterbehn in Heidelberg,
Prof. Dr. F. Etzold in Leipzig,
Dr. J. Fahrenhorst in Ludwigshafen a. Rh.,
Dr. A. Franz in Berlin-Pankow,
Dr. E. Fröhlich in Riga,
Prof. Dr. E. Fromm in Freiburg i. Br.,
Dr. E. Groschuff, Charlottenburg,
Dr. M. Guggenheim in Grenzach,
Reg.-Rat Dr. F. Hahn in Berlin,
Prof. Dr. J. Hazard † in Leipzig,
Prof. Dr. A. Heiduschka in Würzburg,
Dr. J. Helle in New-York,
Dr. K. Henle † in Rudolstadt,
Prof. Dr. A. Hesse in Berlin-Wilmersdorf,
Dr. F. Höhn in Berlin-Tegel,
Dr. F. Hönigsberger in Berlin,
Dr. H. Jost in Berlin,
Dr. M. Krüger † in Charlottenburg,
Prof. Dr. R. Leimbach † in Heidelberg,
Prof. Dr. W. Löb † in Berlin-Wilmersdorf,
Hofrat Dr. O. Lutz in Riga,
Dr. F. Mach in Marburg,
Reg.-Rat Dr. L. Mai in Berlin-Wilmersdorf,
Prof. Dr. J. Meisenheimer, Berlin,
Dr. A. Meusser in Charlottenburg,
Prof. Dr. R. J. Meyer in Berlin,
Dr. A. Mittasch in Ludwigshafen a. Rh.,
Prof. Dr. K. Neuberg in Berlin-Dahlem,
Prof. Dr. Th. Posner in Greifswald,
Prof. Dr. B. Prager in Berlin,
Geheimrat Prof. Dr. B. Proskauer † in Charlottenburg,
Prof. Dr. B. Rassow in Leipzig,
Prof. Dr. P. Rona in Berlin,
Dr. W. Roth in Cöthen,
Prof. Dr. W. A. Roth in Greifswald,
Dr. J. Rühle in Emmerich,
Prof. Dr. O. Ruff in Danzig,
Geheimrat Dr. U. Sachse † in Berlin-Zehlendorf,
Prof. Dr. O. Sackur † in Berlin-Dahlem,
Dr. P. Schmidt in Charlottenburg,
Geheimrat Prof. Dr. M. Siegfried in Leipzig,
Dr. H. v. Soden in München,
Prof. Dr. R. Stelzner in Berlin-Wilmersdorf,
Dr. R. Woy † in Breslau,
Dr. H. Volland in Schierstein,
Prof. Dr. J. v. Zawidzki in Krakau.

Erläuterungen für den Gebrauch des Handbuchs.

Nomenklatur und Bezifferung. Über die Nomenklatur in der organischen Chemie wird bekanntlich viel geklagt. Indessen gelingt es in den meisten Fällen, mit Hilfe der eingeführten Gebräuche verständliche Namen zu bilden, aus denen sich der unterrichtete Leser die Strukturformel zurückbilden kann. Daß diese „rationellen" Namen bei Verbindungen von verwickelter Zusammensetzung lang und schwerfällig werden, ist selbstverständlich; ebenso daß man bei wachsender Komplikation schließlich an eine Grenze gelangt, jenseits welcher der Versuch, brauchbare Namen zu bilden, scheitert und der Verzicht darauf unter einfacher Anführung der Formel vernünftig erscheint. Immerhin ist die Zahl der bekannten Verbindungen, für welche eine eindeutige Benennung mit den zur Verfügung stehenden Ausdrucksmitteln undurchführbar ist, verhältnismäßig nicht sehr bedeutend.

Die Klagen, die man so häufig zu hören bekommt, haben ihren eigentlichen Grund zum guten Teil nicht in der Beschaffenheit der Nomenklatur, sondern darin, daß in der Original-Literatur nicht genügende Sorgfalt auf ihre logische Durchführung verwandt wird. Für uns kam es in erster Linie darauf an, korrekt gebildete Namen zu bringen. Nach welchen Grundsätzen solche abzuleiten sind, ist für die einzelnen Körperklassen in den Kapitel-Einleitungen kurz zusammengestellt (vgl. z. B. im vorliegenden Bd. I S. 49—54 für acyclische Kohlenwasserstoffe, S. 268—271 für Alkohole, S. 551—555 für Oxo-Verbindungen). Manche inkorrekte Namen — z. B. „Nitroglycerin" statt Glycerintrinitrat — sind freilich derart eingebürgert, daß sie nicht unterdrückt werden durften; solche sind in Anführungszeichen gebracht und dadurch als zwar gebräuchlich, aber nicht einwandfrei gekennzeichnet.

Aber für korrekte Namenbildung gibt es meist eine große Zahl von Möglichkeiten. Diese Vielfältigkeit, die in didaktischer Beziehung ein Vorzug ist, bedingt die bekannten Schwierigkeiten der alphabetischen Registrierung, welche die Einführung der von M. M. Richter begründeten Formelregistrierung veranlaßt haben[1]); sie bewirkt ferner Ungleichartigkeit in der Benennung analoger Verbindungen an verschiedenen Stellen der Original-Literatur. Solche Ungleichartigkeiten mußten für unser Handbuch ausgeglichen werden. Eine Auswahl mußte in den meisten Fällen getroffen werden, da es nicht angängig erschien, stets alle denkbaren Namen oder auch nur alle in der Original-Literatur wirklich auftretenden, korrekten Namen zu bringen.

Wir haben uns hierbei in erster Linie durch die Erfordernisse leiten lassen, welche das System unseres Handbuchs mit sich bringt. Wenn irgend möglich, mußte ein Name gebracht werden, welcher die systematische Stellung der behandelten Verbindung begründet, ihre Beziehung zu voran-

---

[1]) Vgl. Jacobson, Stelzner, *B.* 31, 3368 ff.

gehenden und folgenden erkennen läßt. Daneben haben wir andere Namen angeführt und besonders solche, welche in der Original-Literatur vorkommen, vorausgesetzt daß sie korrekt gebildet sind. Wir sind dabei für die „Registrier-Verbindungen" (vgl. Leitsätze, Bd. I, S. 18, § 19) — d. h. für Verbindungen, welche in unserem Handbuch den Ausgangspunkt für Angliederung von Derivaten bilden, — möglichst weit gegangen. Für ihre Derivate mußten wir uns aus Gründen der Raumbeanspruchung mehr beschränken; zuweilen empfahl es sich hier auch, von vollständigen Namen überhaupt abzusehen und die Art der Ableitung von der Registrier-Verbindung nur durch allgemeine Bezeichnungen wie „Salpetersäureester", „Oxim", „Chlorid", „Amid" u. dgl. zu kennzeichnen.

Die Bezifferung schließt sich naturgemäß an die Art der Namengebung an. Sie kann daher für die gleichen Formelelemente bei verschiedener Art der Namengebung verschieden sein (z. B. kann $CH_2Cl \cdot CO \cdot CH_2Cl$ sowohl $\alpha.\gamma$-Dichlor-β-oxo-propan wie $\alpha.\alpha'$-Dichlor-aceton genannt werden). Feste Bezifferungen erhalten alle kondensiert-polycyclischen und heterocyclischen Ringsysteme; sie werden bei den Stammkörpern durch Schemata erläutert und stimmen — mit ganz wenigen Ausnahmen — mit denjenigen überein, welche in Stelzners „Literatur-Registern der Organischen Chemie" gewählt werden.

Über die Zugehörigkeit der Stellungsbezeichnungen zu den einzelnen Wortelementen kann ein Zweifel nicht entstehen, wenn man die folgende Regel beachtet:

> „Jedes ohne Klammer gesetzte Stellungszeichen bezieht sich auf ein unmittelbar folgendes Wortelement, jedes eingeklammerte Stellungszeichen auf ein unmittelbar vorhergehendes Wortelement."

Beispiele: 1-Brom-2-methyl-propen-(1) $CH_3 \cdot C(CH_3): CHBr$,
1-Brom-buten-(2) $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2Br$,
Butanon-(3)-säure-(1) }
β-Oxo-propan-α-carbonsäure } $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Gliederung des Artikeltextes. An den Namen und die Formel der behandelten Verbindung schließen sich die einzelnen Angaben in der Reihenfolge des nachstehenden Schemas:

Etwaige Bemerkungen zur Struktur und Konfiguration. Bibliographische Angaben, wenn Spezial-Literatur in Buchform vorliegt. Geschichtliche Angaben bei besonders wichtigen Verbindungen.

Vorkommen. — Bildung. — Darstellung.

Eigenschaften (Farbe, Krystallographisches; physikalische Konstanten usw.).

Chemische Umwandlungen, und zwar zunächst solche durch physikalische Einflüsse (Licht, Wärme, Elektrizität), darauf solche durch anorganische Agenzien, endlich Reaktionen mit organischen Verbindungen.

Physiologisches Verhalten.

Verwendung.

Analytisches (Nachweis, Prüfung, Bestimmung).

Additionelle Verbindungen und Salze.

Umwandlungsprodukte von unbekannter Struktur (vgl. dazu Leitsätze, Bd. I, S. 1, § 1, Absatz 2).

Betont sei, daß die Reihenfolge der Angaben innerhalb der einzelnen Rubriken nur durch sachliche Gesichtspunkte bestimmt ist; die historische Entwicklung erkennen zu lassen, ist nicht beabsichtigt.

Bildung und Darstellung. Die Unterscheidung zwischen Bildung und Darstellung ist bei der außerordentlich großen Zahl von Einzelfällen, die in Betracht

kommen, für die Redaktion äußerst schwer und mit voller Gerechtigkeit überhaupt nicht durchführbar. Zunächst erwogen wir daher, ganz von ihr abzusehen. Aber es schien uns schließlich doch für den Benutzer erwünscht, daß in Fällen, bei denen Entstehungsweisen in großer Zahl anzuführen sind, eine Hervorhebung solcher erfolgt, welche präparativ geeignet erscheinen, selbst auf die Gefahr hin, daß wir bei dieser Auswahl nicht gerade das beste trafen. Wir befinden uns hier in ähnlicher Lage, wie die Herausgeber von Reisebüchern bei der Empfehlung von Gasthäusern. Was wir unter „Darstellung" bringen, fanden wir in der Literatur von verläßlichen Autoren empfohlen oder durch Angabe guter Ausbeuten belegt. Aber wir wollen durchaus nicht ausschließen, daß von den unter „Bildung" aufgeführten Entstehungsweisen diese oder jene sich ebensogut oder gar besser für die Gewinnung eignet.

In der Anführung der Bildungsweisen haben wir für alle mehrfach bearbeiteten Verbindungen größte Vollständigkeit erstrebt.

Weggelassen sind der Raumersparnis wegen die Bildungsweisen zuweilen in kurzen Artikeln über Derivate — Ester, Oxime, Phenylhydrazone, Acetyl-Derivate von Aminen usw. —, die nur aus den entsprechenden Muttersubstanzen nach allgemein üblichen Verfahren gewonnen worden sind.

Krystallographische Angaben. Entsprechend einem sehr berechtigten Wunsch, den Herr P. GROTH brieflich und in dem Vorwort zum vierten Teile seiner „Chemischen Krystallographie" [Leipzig 1917] ausgesprochen hat, ist die Übernahme von Bezeichnungen wie „rhombische Tafeln", „Oktaeder" u. dgl. aus der dritten Auflage bezw. aus der Original-Literatur vermieden worden, wenn sie nur auf das Aussehen, nicht auf krystallographische Bestimmung gegründet sind. Angaben, die auf Zugehörigkeit zu einem Krystallsystem gedeutet werden können — rhombisch, monoklin usw. — werden also nur dann gebracht, wenn wirklich krystallographische Messungen vorliegen; für diese schließt sich der Literaturnachweis unmittelbar im Text an. — Das ausgezeichnete GROTHsche Werk wird zur Kontrolle und Ergänzung der in unserem Zettelmaterial befindlichen Angaben ständig herangezogen.

Physikalische Eigenschaften. Die folgenden Eigenschaften:

Schmelzpunkt und Siedepunkt,
Spezifisches Gewicht,
Löslichkeit,
Brechungsexponent (bei homogenen Flüssigkeiten),
Optisches Drehungsvermögen,
Verbrennungswärme,
Elektrolytische Dissoziationskonstante

werden durch Angabe von Zahlenwerten erläutert. Einem Wunsche von Herrn K. v. AUWERS entsprechend sind bei Bearbeitung der neueren Literatur die Brechungsexponenten wegen der Wichtigkeit, welche die Dispersion erlangt hat, nicht nur für die D-Linie aufgenommen worden, sondern auch für die α- und γ-Linie des Wasserstoffs.

Auf viele andere physikalische Eigenschaften (Capillarität, Viscosität, Schmelz- und Verdampfungswärme, magnetisches und dielektrisches Verhalten usw.) findet man ohne Anführung der Zahlenwerte Literatur-Hinweise. Auch hierbei haben wir uns bestrebt, möglichst vollständig zu sein; doch mögen uns aus der älteren Literatur und aus entlegenen Quellen der neueren Literatur mancherlei Angaben entgangen sein.

Bisweilen ist aus den physikalischen Arbeiten gar nicht zu ersehen, auf welche von den bekannten isomeren Verbindungen sich die Messungen beziehen[1]). Solche Angaben mußten unbeachtet bleiben.

Chemische Umwandlungen. In den früheren Auflagen des Handbuchs waren die Umwandlungen meist nicht durch Zitate belegt. BEILSTEIN hatte dieses Verfahren wohl der Raumersparnis wegen eingeschlagen. Aber die Erfahrung hat gezeigt, daß diese Art von Sparsamkeit recht große Übelstände nach sich zieht. Wir haben bei der kritischen Durchsicht häufig außerordentliche Mühe aufwenden müssen, um die Literaturstellen zu ermitteln, aus denen die Angaben über Umsetzungen stammten. Die Verweisung auf die Original-Literatur scheint uns hierfür ebenso nötig, wie für die Bildungsweisen und Eigenschaften, damit der Benutzer in der Lage ist, sich über die näheren Bedingungen der Umsetzung zu unterrichten und sich über die Zuverlässigkeit der Angabe ein Urteil zu bilden. Wir haben daher den großen Zeitaufwand nicht gescheut, der notwendig war, um wenigstens bei den vielbearbeiteten Verbindungen jede ihrer Verwandlungen durch Original-Zitate zu belegen. Wo es durchaus nicht gelang, haben wir die betreffenden Angaben als übernommen aus der dritten Auflage dieses Handbuchs oder aus älteren Handbüchern (z. B. GMELIN) kenntlich gemacht.

Im Vorwort (S. XIV) ist bereits hervorgehoben worden, daß wir bei den typischen Vertretern der einzelnen Körperklassen sehr umfängliche Ergänzungen vorgenommen haben, um ein möglichst vollständiges Bild ihres chemischen Verhaltens zu entwerfen. Bei den Homologen und Analogen sind dann nicht alle Umsetzungen mehr aufgeführt worden, welche nur Wiederholungen des im einfacheren Falle Festgestellten darstellen, und deren Verlauf daher mit größter Wahrscheinlichkeit vorauszusehen war. Bei ihnen haben wir uns im allgemeinen darauf beschränkt, solche Angaben zu registrieren, welche die Bedingungen einer vorauszusehenden Umwandlung näher kennzeichnen (durch Temperatur-Angaben, quantitativen Verlauf u. dgl.) oder einen unerwarteten Reaktionsverlauf mitteilen oder für die Beurteilung der Struktur (z. B. Stellungsfragen) wichtig erschienen.

Die Veränderungen, welche vielbearbeitete Stoffe durch physikalische Einflüsse oder durch anorganische Agenzien erleiden, haben wir, soweit es uns erreichbar war, möglichst vollständig gebracht. Eine gleiche Vollständigkeit für die Umsetzungen der organischen Verbindungen untereinander zu erstreben, wäre ein uferloses Beginnen. Hier mußten wir uns damit begnügen, durch Beispiele die wichtigeren Reaktions-Möglichkeiten anzudeuten. Die Auswahl, die wir trafen, wird von Willkür nicht frei sein.

Physiologisches Verhalten, technische Verwendung, Analytisches. Die Angaben über physiologisches Verhalten sind derart in dem Zeitschriftenbestand verschiedener Wissensgebiete verstreut, daß eine vollständige Sammlung auf die größten Schwierigkeiten stößt. Auch wird ein lückenloser Literatur-Nachweis hierfür von unserem Handbuch nicht erwartet werden. Die Original-Zitate, die wir bringen, mögen an vielen Stellen den Charakter zufälliger Auswahl tragen. Wir haben daher häufig zur Ergänzung auf die Buch-Literatur der physiologischen Chemie, Pharmakologie und Toxikologie verwiesen.

Ebenso haben wir für technische Verwendung (auch technische Darstellung)

---

[1]) Vgl. dazu STELZNER in den Erläuterungen zum „Literatur-Register der Organischen Chemie", Bd. I [Braunschweig 1913], S. XVII—XVIII.

uns meist auf kurze Angabe des Wichtigsten bechränkt und Spezialwerke angeführt, in denen man ausführlichere Behandlung findet.

Bei den analytischen Methoden mußten wir uns meist mit der Kennzeichnung des zugrunde liegenden Prinzips begnügen. Auch hier machen wir Werke namhaft, die ausführlichere Besprechung bringen. Solche liegen namentlich aus neuerer Zeit in trefflicher Bearbeitung vor. Sie bringen sehr wertvolle Vorschriften, gestützt auf persönliche Erfahrungen der Bearbeiter, unter kritischer Auswahl der in der Praxis bewährten Methoden. Aber ihnen fehlt meist der Nachweis der Original-Literatur. Wir haben uns bemüht, sie in dieser Richtung zu ergänzen.

Auswahl und zeitliche Grenze der Literatur. Das Verzeichnis auf S. XXV enthält die nach dem Original regelmäßig[1]) berücksichtigten Zeitschriften. Die wissenschaftlichen Veröffentlichungen außerhalb dieser Zeitschriften sind nach Referaten zitiert, und zwar für die Zeit bis 1896 nach solchen der „Jahresberichte" oder der „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft", für die Zeit von 1897 ab nach solchen des „Chemischen Zentralblatts". Hervorzuheben ist, daß nur solche Veröffentlichungen berücksichtigt werden, welche als Original-Abhandlungen der Autoren erscheinen, nicht aber die Mitteilungen, die in Sitzungsprotokollen enthalten sind. Dissertationen wurden nur in Ausnahmefällen verwertet, wenn ihre Verfasser den ausdrücklichen Wunsch aussprachen und die Gründe mitteilten, aus welchen eine Veröffentlichung in der periodischen Literatur unterbleibt.

Die deutsche Patent-Literatur hat seit Inkrafttreten des deutschen Patentgesetzes Bearbeitung für das Handbuch gefunden[2]).

Hat ein Verfasser über den gleichen Gegenstand an mehreren Stellen Veröffentlichungen gemacht, so ist in der Regel nur die zuerst erschienene berücksichtigt, falls die späteren nicht wesentliche Ergänzungen oder Berichtigungen bringen[3]).

Wie im Vorwort (S. XII) begründet wurde, gilt als einheitlicher Schlußtermin für das ganze Werk der 1. Januar 1910. Bis zu welchen Band- und Seitenzahlen die einzelnen Zeitschriften verwertet sind, geht aus der Tabelle auf S. XXV hervor. Es sei nochmals darauf hingewiesen (vgl. Vorwort S. XII—XIII), daß die Stelznerschen „Literatur-Register der Organischen Chemie" sich in der Literatur-Bearbeitung an unser Handbuch lückenlos anschließen.

Für die Zitierung der Buch-Literatur (vgl. S. XXII—XXIII) haben wir uns an den Literatur-Schlußtermin nicht gebunden. Zuweilen haben wir in Fußnoten auch auf spätere Veröffentlichungen der Zeitschriften-Literatur hingewiesen, wenn solche besonders wichtige Fortschritte gebracht haben.

Hilfsmittel der Orientierung. Jedem Bande wird ein ausführliches alphabetisches Register beigegeben; über die Art der Bearbeitung vgl. im vorliegenden Bd. I S. 939—940 die erläuternden Bemerkungen. Diese Band-Register werden später zu einem Gesamt-Register vereinigt werden.

Nochmals möge aber betont werden (vgl. Vorwort S. XII, XVI), daß für die sichere Auffindung der Verbindungen auf Grund ihrer Strukturformeln die Kennt-

---

[1]) Die Zeitschriften, bei denen in der dritten Kolumne ein Vermerk über die Grenze der Bearbeitung fehlt, sind nur zeitweise berücksichtigt worden.

[2]) Vgl. Ergänzungsbände zur 3. Auflage dieses Handbuchs, Vorwort in Bd. I (Hamburg 1901), S. X.

[3]) Vgl. ebenda, S. VIII—X über den Mißstand der Doppel-Veröffentlichungen.

nis des Systems erworben werden muß. Die „Leitsätze für die systematische Anordnung“ auf S. 1—46 des vorliegenden Bandes I stellen die Gesichtspunkte dar, nach denen das System aufgestellt worden ist. Daraus ergab sich eine Verteilung des gesamten Stoffes auf 4877 System-Nummern, deren Verzeichnis für den internen Gebrauch der Redaktion gedruckt worden ist. Eine abgekürzte Übersicht findet der Benutzer auf S. XXXI—XXXV dieses Bandes. Aus ihr kann er auch, solange das Werk noch nicht abgeschlossen ist, leicht entnehmen, ob eine von ihm gesuchte Verbindung in den schon erschienenen Bänden behandelt sein kann oder nicht. Denn in den Seitenüberschriften sowie auf den Bandrücken finden sich die dem Text entsprechenden System-Nummern verzeichnet. Hierdurch wurde es auch möglich, im Text brauchbare Hinweise auf Stellen einzuschalten, deren Drucklegung erst später erfolgt.

Weiter wird die Übersicht durch die systematischen Inhaltsverzeichnisse erleichtert, welche jedem einzelnen Bande vorangeschickt werden (vgl. in diesem Bande S. V—X).

Verzeichnis der Abkürzungen für Literatur-Quellen.

Abkürzung	Titel	Vollständig bearbeitet bis
A.	LIEBIGS Annalen der Chemie	371, 124
A. ch.	Annales de Chimie et de Physique	[8] 18, 574
Am.	American Chemical Journal	42, 541
Am. Soc.	Journal of the American Chemical Society	31, 1374
Ann. d. Physik	Annalen der Physik und Chemie (POGGENDORFF-WIEDEMANN-DRUDE-WIEN und PLANCK)	[4] 30, 1024
A. Pth.	Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie	62, 92
Ar.	Archiv der Pharmazie	247, 657
B.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft	42, 4918
Bio. Z.	Biochemische Zeitschrift	23, 328
Bl.	Bulletin de la Société Chimique de France	[4] 5, 1158
B. Ph. P.	Beiträge zur Chemischen Physiologie und Pathologie	11, 514
Bulet.	Buletinul Societatii de Sciinte din Bucuresci	
C.	Chemisches Zentralblatt	1909 II, 2216
Chem. N.	Chemical News	100, 328
Ch. I.	Chemische Industrie	32, 840
Ch. Z.	Chemiker-Zeitung	33, 1364
C. r.	Comptes rendus de l'Académie des Sciences	149, 1422
D.	DINGLERS Polytechnisches Journal	
D. R. P.	Patentschrift des Deutschen Reiches	Soweit im Chem. Zentralbl. bis 1. I. 1910 referiert
El. Ch. Z.	Elektrochemische Zeitschrift	16, 280
Fr.	Zeitschrift für Analytische Chemie (FRESENIUS)	48, 762
Frdl.	FRIEDLÄNDERS Fortschritte der Teerfarbenfabrikation (Berlin, JULIUS SPRINGER)	
G.	Gazzetta Chimica Italiana	39 II. 556
Gm.	L. GMELINS Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl. Heidelberg. Bd. I bis IV (1848—1870) und Supplementband I bis II (1867—1868)	
Gmel.-Kraut	GMELIN-KRAUTS Handbuch der Anorganischen Chemie. Herausgegeben von C. FRIEDHEIM † und FR. PETERS. 7. Aufl. Heidelberg. Von 1907 an.	
Grh.	GERHARDT, Traité de Chimie Organique. 4 Bände Paris (1853—1856)	
Groth, Ch. Kr.	P. GROTH, Chemische Krystallographie. Tl. I bis IV Leipzig. (1906—1917)	
H.	Zeitschrift für Physiologische Chemie (HOPPE-SEYLER)	63, 484
J.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie	
J. pr.	Journal für Praktische Chemie	[2] 81, 96
J. Th.	Jahresbericht der Tierchemie	
L. V. St.	Landwirtschaftliche Versuchsstationen	71, 482
M.	Monatshefte für Chemie	30, 758
P. C. H.	Pharmazeutische Zentralhalle	52, 1100
P. Ch. S.	Proceedings of the Chemical Society	
Ph. Ch.	Zeitschrift für Physikalische Chemie	69, 685
R.	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	28, 456
R. A. L.	Atti della Reale Accademia dei Lincei (Rendiconti)	[5] 18 II, 667
Soc.	Journal of the Chemical Society of London	95, 2219
Z.	Zeitschrift für Chemie	
Z. a. Ch.	Zeitschrift für Anorganische Chemie	65, 232
Z. Ang.	Zeitschrift für Angewandte Chemie	22, 2592
Z. B.	Zeitschrift für Biologie	53, 318
Z. El. Ch.	Zeitschrift für Elektrochemie	15, 988
Z. Kr.	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie	47, 208
Ж.	Journal der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft	Soweit im Chem. Zentralbl. bis 1. I. 1910 referiert.

Zeittafel der wichtigsten Literatur-Quellen.

(Fortsetzung s. S. XXVIII und XXIX.)

[1]) Von Supplement-Bänden (A. Spl.) erschienen: 1861/2: Bd. 1. — 1862/3: Bd. 2. — 1864/5: Bd. 3. — 1865/6: Bd. 4. — 1867: Bd. 5. — 1868: Bd. 6. — 1870: Bd. 7. — 1872: Bd. 8.

[2]) Von Ergänzungsbänden erschienen: 1842: Bd. 1. — 1848: Bd. 2. — 1853: Bd. 3. — 1854: Bd. 4. — 1871: Bd. 5. — 1874: Bd. 6 und Jubelband. — 1876: Bd. 7. — 1878: Bd. 8.

Zeittafel der wichtigsten Literatur-Quellen.

(Fortsetzung von S. XXVI und XXVII.)

Jahr	Fr.	G.	H.	J. pr.	L. V. St.	M.	P. C. H.	Ph. Ch.	R.	R. A. L.[3])	Soc.[4])	Z. a. Ch.	Z. Ang.	Z. B.	Z. El. Ch.	Z. Kr.	Æ.
vor 1800																	
1800—1809																	
1810—1819																	
1820—1824																	
1825—1829																	
1830—1834				[1]1(1834)—3													
1835—1839				4—18													
1840—1844				19—33													
1845—1849				34—48							1(1849)						
1850				49—51							2						
1851				52—54						[1]1	3						
1852				55—57						4. 5	4						
1853				58—60							5						
1854				61—63							6						
1855				64—66						6	7						
1856				67—69						7. 10	8						
1857				70—72						11	9						
1858				73—75	1						10						
1859				76—78	2					12	11						
1860				79—81	3		1			13	12						
1861				82—84	4		2			14	13						
1862	1			85—87	5		3			15	14. 15						
1863	2			88—90	6		4			16	16						
1864	3			91—93	7		5			17	17						
1865	4			94—96	8		6			18	18			1			
1866	5			97—99	9		7			19	19			2			
1867	6			100—102	10		8			2. 20	20			3			
1868	7			103—105	11		9			21	21			4			
1869	8			106—108	12		10			22. 23	22			5			1
1870	9			[2]1. 2	13		11				23			6			2
1871	10	1		3. 4	14		12			24	24			7			3
1872	11	2		5. 6	15		13			25	25			8			4
1873	12	3		7. 8	16		14			3. 26	26			9			5
1874	13	4		9. 10	17		15			8. 9	27			10			6
1875	14	5		11. 12	18		16			[2]1. 2	28			11			7

¹) Erschienen 1885.
²) Erschienen 1891.
³) Der Titel des Journals lautete von 1851—1869: Atti dell' Accademia Pontificia dei nuovi Lincei.
⁴) Von 1843 bis 1848 erschienen: Memoirs of the Chemical Society of London (3 Bände).

Weitere Abkürzungen.

absol.	=	absolut
äther.	=	ätherisch
akt.	=	aktiv
alkal.	=	alkalisch
alkoh.	=	alkoholisch
Anm.	=	Anmerkung
asymm.	=	asymmetrisch
Atm.	=	Atmosphäre
B.	=	Bildung
bezw.	=	beziehungsweise
D	=	Dichte
D_4^{16}	=	Dichte bei 16°, bezogen auf Wasser von 4°
Darst.	=	Darstellung
Dielektr.-Konst.	=	Dielektrizitäts-Konstante
Einw.	=	Einwirkung
F	=	Schmelzpunkt
gem.-	=	geminus-
i. D.	=	im Dampf
inakt.	=	inaktiv
K bezw. k	=	elektrolytische Dissoziationskonstante
konz.	=	konzentriert
korr.	=	korrigiert
Kp	=	Siedepunkt
Kp_{750}	=	Siedepunkt unter 750 mm Druck
m-	=	meta-
Mol.-Gew.	=	Molekulargewicht
Mol.-Refr.	=	Molekularrefraktion
n (in Verbindung mit Zahlen)	=	Brechungsindex
n- (in Verbindung mit Namen)	=	normal
opt.-akt.	=	optisch aktiv
p-	=	para-
prim.-	=	primär-
%	=	Prozent
Prod.	=	Produkt
racem.	=	racemisch
s.	=	siehe
S.	=	Seite
sek.-	=	sekundär-
s. o.	=	siehe oben
Spl.	=	Supplement
Stde., Stdn.	=	Stunde, Stunden
stdg.	=	stündig
s. u.	=	siehe unten
symm.	=	symmetrisch
Syst. No.	=	System-Nummer (vgl. S. XXIV)
Temp.	=	Temperatur
tert.-	=	tertiär-
Tl., Tle., Tln.	=	Teil, Teile, Teilen
V.	=	Vorkommen
verd.	=	verdünnt
vgl. a.	=	vergleiche auch
vic.-	=	vicinal
Vol.	=	Volumen
wäßr.	=	wässerig
Zers.	=	Zersetzung

Kurze Übersicht
über die Gliederung des Handbuchs.

Vorbemerkung. Diese Übersicht soll dem Benutzer namentlich während der Zeit des Erscheinens dienen, um rasch erkennen zu lassen, ob ein von ihm gesuchter Gegenstand sich in den bereits erschienenen Bänden behandelt finden kann oder erst in den noch nicht erschienenen Bänden zu erwarten ist.

Mit Hilfe der System-Nummern (vgl. dazu S. XXIV) lenkt sie auf denjenigen Band, in welchem der gesuchte Gegenstand sich findet. Jeder einzelne Band wird mit einem ausführlichen systematischen Inhaltsverzeichnis, das seine Gliederung genau angibt, und einem alphabetischen Register ausgestattet.

Erste Abteilung:
Acyclische Verbindungen.

Zweite Abteilung:

Isocyclische Verbindungen.

Dritte Abteilung:

Heterocyclische Verbindungen.

[1]) Der Zusatz „bezw. Schwefelatom" gilt auch für sämtliche weiteren Klassen mit Heterosauerstoff, ist aber in den folgenden Bezeichnungen der Heteroklassen als selbstverständlich fortgelassen worden (vgl. Leitsätze § 5; Bd. I, S. 3). An die Schwefelkörper schließen sich stets, soweit bekannt, entsprechende Selenkörper an.

Vierte Abteilung:

Natürliche Produkte, welche sich zur Zeit nicht an bestimmte Stellen der Abteilungen I bis III einordnen lassen.

[1]) Siehe Anm. auf S. XXXIII.

[1]) Die Monosaccharide sind systematisch als acyclische Oxy-oxo-Verbindungen in Abt. I (Syst. No. 130—146) eingeordnet.

Leitsätze für die systematische Anordnung

in der vierten Auflage von

Beilstein's Handbuch der Organischen Chemie.

Inhalt.

§ 1. Die systematische Anordnung gründet sich, soweit Verbindungen von bekannter Konstitution in Betracht kommen, auf die Strukturformel.

Künstlich erhaltene Verbindungen von unbekannter Struktur werden als Umwandlungsprodukte bei einem ihrer Ausgangsstoffe eingeordnet. Für Naturstoffe von zweifelhafter Struktur wird eine besondere Abteilung gebildet.

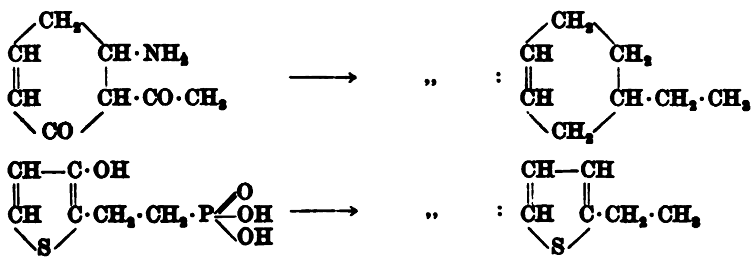
A. Bildung von Hauptabteilungen

(nebst erster Einteilung der dritten Hauptabteilung).

§ 2. Wenn man in den Strukturformeln organischer Verbindungen alle direkt an C gebundenen Atome außer Wasserstoff — sofern dieselben nicht mit C-Atomen einen cyclischen Komplex bilden — sich äquivalent durch Wasserstoff ersetzt denkt, so gelangt man zu **Stammkernen**, z. B.:

1. $CH_3 \cdot CHCl \cdot C{\lt}^{O}_{OH}$ ⟶ Stammkern: $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_3$

2., 3.



4. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$ ⟶ Stammkerne: $CH_3 \cdot CH_3$ und CH_4.

Diese Anweisung zur Konstruktion von Stammkernen reicht nicht aus, wenn die von Kohlenstoff verschiedenen cyclisch gebundenen Atome — die „Heteroatome" — ihre extranuclearen Valenzen anders als zur Bindung von Wasserstoff verbrauchen. Vgl. hierüber § 33.

Die Stammkerne kommen in erster Linie für die Systematisierung in Betracht. Die möglichen Stammkerne werden nach § 3 in Hauptabteilungen verteilt.

§ 3. Es erscheinen drei Hauptarten von Stammkernen möglich:

I.: Acyclische Stammkerne, d. h. solche, in denen Kohlenstoff ausschließlich kettenförmig gebunden ist (Beispiel 1 und 4 in § 2).

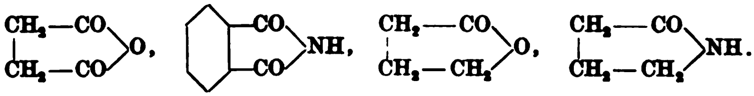
II.: Isocyclische[1]) Stammkerne, d. h. solche, in denen Kohlenstoff cyclisch gebunden ist, aber nur zu solchen cyclischen Komplexen, die lediglich C-Atome als Ringglieder enthalten (Beispiel 2 in § 2).

Aus dem Beispiel ist bereits ersichtlich, daß hierher auch solche Stammkerne gehören, welche Kohlenstoff sowohl in acyclischer wie in isocyclischer Bindung enthalten.

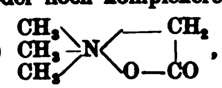
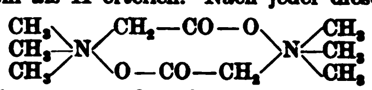
III.: Heterocyclische Stammkerne, d. h. solche, in denen Kohlenstoffatome nicht nur mit ihresgleichen, sondern auch mit anderen mehrwertigen Atomen („Heteroatomen"), zu cyclischen Komplexen verbunden sind (Beispiel 3 in § 2).

Hierher gehören natürlich auch wieder diejenigen Stammkerne, welche neben heterocyclischen Komplexen acyclische oder isocyclische enthalten.

Bezüglich der Zugehörigkeit zu der dritten Hauptabteilung muß hier noch eine Erläuterung gegeben werden. Zu ihr wird in unserem Handbuch jede Verbindung gerechnet, in deren Molekül ein bestimmter Heteroring angenommen werden darf, gleichgültig ob das Ringsystem schwer oder leicht aufzuspalten ist, — also auch solche Körper, die man bisher bei den acyclischen oder isocyclischen Verbindungen als Anhydride, Imide, Lactone, Lactame usw. zu finden gewohnt ist, wie:



Nun gibt es aber eine Anzahl von anhydridartigen Körpern, deren Molekül zwar zweifellos einen Heteroring enthält, ohne daß man aber eine begründete Vorstellung über die Weite dieses Ringes besitzt. Dem Betain z. B. kann man mit demselben Recht die Formel I oder II (s. u.) oder noch komplexere Formeln als II erteilen. Nach jeder dieser Formeln

I) , II) 

würde es innerhalb der dritten Hauptabteilung eine andere Stelle erhalten. Demgemäß empfahl es sich, solche heterocyclischen Anhydride von unbekannter Ringweite als „Umwandlungsprodukte von nicht sicher bekannter Struktur" an ihre Muttersubstanzen anzuschließen (vgl. § 1), das Betain z. B. an die Methylammoniumverbindungen $(CH_3)_3N(X)\cdot CH_2\cdot CO\cdot OH$ der Dimethylaminoessigsäure.

Hiernach werden die drei **Hauptabteilungen** des Handbuchs gebildet:

I.: Acyclische Verbindungen;

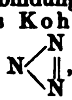
II.: Isocyclische Verbindungen;

III.: Heterocyclische Verbindungen.

Als letzte schließt sich an sie gemäß § 1 die Abteilung:

IV.: Naturstoffe, deren bisherige Kenntnis für die Einordnung an einer bestimmten Stelle der drei ersten Hauptabteilungen nicht ausreicht.

---

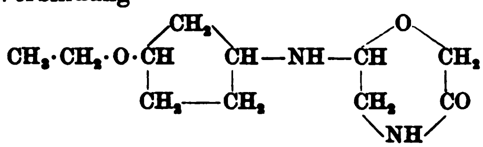
[1]) Die mehrfach hierfür gebrauchte Bezeichnung „carbocyclisch" erscheint weder zweckmäßig noch logisch, weil der Kohlenstoff das selbstverständliche Element aller organischen Verbindungen ist, und es sich also überhaupt nur um eine Angabe über die Bindungsart des Kohlenstoffs handelt. Dementsprechend gehört z. B. die Verbindung $CH_3\cdot CH_2\cdot N$, obwohl ihr Molekül einen Ring enthält, zu den acyclischen Verbindungen, weil Kohlenstoff nicht als Glied eines Ringes vorkommt.

In den nächsten Paragraphen wird die Systematik der Hauptabteilungen I—III dargelegt.

Auf die Unterteilung der Abteilung IV, bei welcher die Struktur nicht zugrunde gelegt werden konnte, mithin lediglich praktische Bedürfnisse maßgebend waren, hier näher einzugehen, erscheint nicht nötig.

§ 4. Erhält man bei der Zergliederung einer Verbindung nach dem in § 2 gegebenen Verfahren mehrere Stammkerne, die verschiedenen Hauptabteilungen angehören, so wird die Verbindung derjenigen Hauptabteilung zugewiesen, welche den systematisch an spätester Stelle zu behandelnden Stammkern enthält.

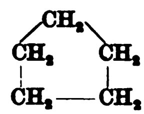
Beispiel: Die Verbindung



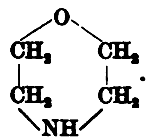
hat drei Stammkerne:

a) einen acyclischen: $CH_3 \cdot CH_3$,

b) einen isocyclischen:



c) einen heterocyclischen:



Sie wird in Hauptabteilung III eingeordnet.

Dieses hier für die Einordnung in Hauptabteilungen benutzte „**Prinzip der spätesten Systemstelle**" gilt allgemein für alle ähnlichen Fragen, die bei der feineren Einteilung in Klassen usw. auftreten.

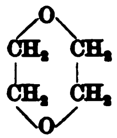
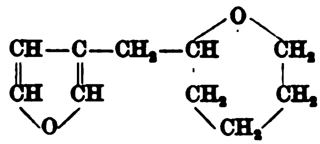
§ 5. Während die Stammkerne der acyclischen und isocyclischen Hauptabteilungen nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, enthalten die heterocyclischen Stammkerne noch andere Elemente. Dies macht bei den letzteren zunächst eine Einteilung in „Heteroklassen" nötig, während es einer entsprechenden Einteilung in der I. und II. Hauptabteilung nicht bedarf.

Als maßgebend für die Einteilung der heterocyclischen Stammkerne in Heteroklassen gelten uns die Art und Zahl der „Heteroatome" (d. h. der cyclisch gebundenen Atome außer C).

Bezüglich der Art der Heteroatome brauchten für die Einteilung im wesentlichen nur Sauerstoff und Stickstoff in Betracht gezogen zu werden. Die Verbindungen mit Schwefel als Heteroatom sind als Anhang zu den entsprechenden Verbindungen mit cyclischem Sauerstoff gebracht worden (vgl. auch § 10), Thiophen also z. B. hinter Furan; demnach brauchten für Verbindungen mit cyclisch gebundenem Schwefel (und ebenso Selen und Tellur) keine besonderen Heteroklassen gebildet zu werden. Verbindungen mit cyclisch gebundenem P, Hg, I^{III} usw. waren nur in geringer Zahl einzuordnen.

Bezüglich der Zahl der Heteroatome wurde für unser System der Umstand, ob die Heteroatome einem oder mehreren Kernen angehören, als unwesentlich

betrachtet. Die Verbindung II (s. u.) gehört also ebenso wie die Verbindung I in die „Heteroklasse mit 2 cyclisch gebundenen Sauerstoffatomen".

I)  , II) 

Hiernach ergibt sich die folgende **Einteilung der dritten Hauptabteilung in Heteroklassen:**

Verbindungen mit 1	cyclisch	gebundenem	O (bezw. S, Se, Te)				
„ „ 2	„	gebundenen	O				
„ „ 3	„	„	O usw.				
⋮							
Verbindungen mit 1	cyclisch	gebundenem	N				
„ „ 2	„	gebundenen	N				
„ „ 3	„	„	N usw.				
⋮							
Verbindungen mit 1	cyclisch	gebundenem	N	und 1	cyclisch	gebund.	O
„ „ 1	„	„	N	„ 2	„	„	O
„ „ 1	„	„	N	„ 3	„	„	O usw.
Verbindungen mit 2	cyclisch	gebundenen	N	und 1	cyclisch	gebund.	O
„ „ 2	„	„	N	„ 2	„	„	O
„ „ 2	„	„	N	„ 3	„	„	O usw.

Den Schluß bilden Verbindungen mit Heteroatomen, die von N, O, S, Se und Te verschieden sind (z. B. P, Hg, I^{III}).

Die Unterteilung jeder einzelnen Heteroklasse erfolgt nun in derselben Weise wie bei der I. und II. Hauptabteilung nach den in § 6 dargelegten Grundsätzen.

B. Bildung von Hauptklassen innerhalb der Hauptabteilungen
(bezw. innerhalb jeder Heteroklasse).

§ 6. An den Stammkernen können Veränderungen vorgenommen werden, indem die an den Kohlenstoffatomen haftenden Wasserstoffatome durch Atome oder Atomgruppen „anorganischer" Elemente — unter dieser Bezeichnung mögen die Elemente außer C zusammengefaßt werden — ersetzt werden[1]). Als die nach dem vorhandenen Material wichtigsten Elemente sind zunächst in Betracht zu ziehen:

die Halogene (F, Cl, Br, I),
Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff.

Schon bei der Beschränkung auf diese sieben Elemente würde sich eine außerordentlich große Zahl von Klassen ergeben, wenn man alle ihre verschiedenen Kombinationen mit Wasserstoff und untereinander als berechtigt ansehen wollte, in unserem System je einer Klasse als charakteristisches Merkmal zu dienen, z. B. $-OH$, $-O \cdot OH$, $-OCl$, $-OBr$, $-SH$, $-S \cdot SH$, $-SO \cdot OH$, $-SO_2 \cdot OH$, $-SOCl$, $-SO_2Cl$, $-NH_2$, $-NHCl$, $-NCl_2$, $-NO$, $-NO_2$, $-NH \cdot OH$, $-NH \cdot SO_2 \cdot OH$, $-NH \cdot NH_2$, $-NH \cdot NH \cdot NO_2$ usw. Es ergibt sich

[1]) Bei den heterocyclischen Stammkernen, welche am Heteroatom Wasserstoff enthalten, läßt sich außerdem noch der am Heteroatom gebundene Wasserstoff ersetzen. Über die Behandlung derartiger Fälle vgl. § 31—33.

mithin hier die Notwendigkeit einer **Auswahl**, die auf Grund des zur Zeit vorhandenen Materials — also **nach dem praktischen Bedürfnis** — getroffen werden muß. Eine solche Auswahl bedingt eine gewisse Willkür, die sich aber nicht vermeiden läßt, wenn man nicht das System mit dem Ballast einer großen Zahl von wenig oder gar nicht ausgebauten Klassen beladen will. Wollte man etwa anderseits nur die eingliedrigen (d. h. höchstens ein mehrwertiges Atom enthaltenden) Gruppen als berechtigt zur Klassenbildung ansehen, so würde sich ein solches Verfahren ebenfalls als unpraktisch erweisen. Es würde z. B. dazu führen, für Hydroxylamine, Hydrazine, Azokörper, Diazokörper, Diazoaminokörper usw. auf die Zusammenfassung in besonderen Klassen zu verzichten, sie vielmehr sämtlich in **einer** Klasse — nämlich als Abkömmlinge der Amine — zu behandeln.

Analoge Schwierigkeiten treten fortwährend bei der weiteren Gliederung des Systems auf. Bei strenger Durchführung eines **Prinzips** würde man immer entweder eine zu einfache oder eine zu komplizierte Einteilung erhalten. Durch eine willkürliche, aber dem derzeitigen Bedürfnis entsprechende Auswahl mußte man versuchen, das **Zweckmäßige** zu treffen.

§ 7. Entsprechend dem im vorigen Paragraphen begründeten Gesichtspunkte seien hier zunächst die in praktisch-systematischer Beziehung wichtig erscheinenden Veränderungen zusammengestellt, welche an den Stammkernen durch Austausch **eines** Wasserstoffatoms gegen die Atome der in § 6 genannten, hauptsächlich in Betracht kommenden Elemente bezw. gegen Atomkombinationen dieser Elemente hervorgebracht werden:

Austausch von H gegen —F°
„ „ „ „ —Cl°
„ „ „ „ —Br°
„ „ „ „ —I°
„ „ „ „ —OH*
„ „ „ „ —SH*
„ „ „ „ —SO_2H*
„ „ „ „ —SO_3H*
„ „ „ „ —NH_2*
„ „ „ „ —NH·OH*
„ „ „ „ —NO°
„ „ „ „ —NO_2°
„ „ „ „ —NH·NH_2*
„ „ „ „ —N:NH*
„ „ „ „ —N(=N*)(—OH) (bezw. —N:N·OH)
„ „ „ „ —N——NH* (mit O-Brücke: N—O—NH) (bezw. —N:NH mit ..O bezw. —N:NH mit ..O)
„ „ „ „ —N:N·NH_2* (bezw. —NH·N:NH bezw. —N<(NH—NH))
„ „ „ „ —N<(N°‖N) (bezw. —N:N:N).

Überblickt man diese Zusammenstellung, so erkennt man einen wesentlichen Unterschied zwischen den mit einem Kreis bezeichneten Atomen und

Atomgruppen einerseits und den mit einem Stern bezeichneten Atomgruppen anderseits. Während erstere frei von Wasserstoff sind, enthalten letztere ein Wasserstoffatom oder mehrere. Die mit einem Stern bezeichneten Gruppen also bieten die Möglichkeit für mannigfache weitere Veränderungen durch Austausch von Wasserstoff gegen anorganische oder organische Gruppen, die mit einem Kreis bezeichneten dagegen nicht. Da nun gerade der Austausch von Wasserstoff bei der Ableitung der organischen Verbindungen auseinander in erster Linie allgemein den Betrachtungen zugrunde gelegt wird, so erscheint es als unbedingt zweckmäßig, die mit einem Stern bezeichneten Komplexe als

funktionelle Gruppen

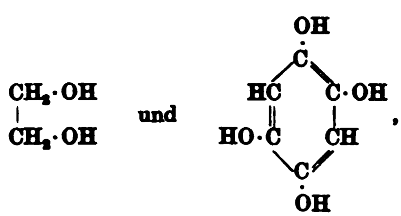
zur Klassenbildung zu verwerten. Bei den mit einem Kreis bezeichneten Atomen bezw. Gruppen liegt aber hierzu in viel geringerem Grade Veranlassung vor; sie erschienen demgemäß unter dem Gesichtspunkt der für die Systematisierung ausschlaggebenden Bedürfnisfrage nicht als geeignete Grundlagen besonderer Klassen, sondern werden als

nichtfunktionelle Substituenten

behandelt [1]). Dies hat zur Folge, daß die Verbindungen, welche solche nichtfunktionellen Substituenten enthalten, als Substitutionsderivate bei denjenigen Verbindungen — „Registriersubstanzen" (vgl. § 19) — eingeordnet werden, die an Stelle der nichtfunktionellen Substituenten Wasserstoff enthalten, z. B. $NO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ bei $CH_3 \cdot CH_3$ oder $ClCH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ bei $CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ usw. (über eine prinzipielle Ausnahme hiervon vgl. § 9).

§ 8. Die funktionellen Gruppen dagegen liefern die Grundlage der Klassenbildung. Die Gruppe —OH z. B. charakterisiert die Klasse der „Oxy"-Verbindungen (Alkohole und Phenole, nach der Genfer Nomenklatur „ole"), die Gruppe $—NH_2$ diejenige der Amine. Jede Funktion bezeichnet je eine Hauptklasse, die sich nun in Unterklassen teilt, je nachdem die charakteristische funktionelle Gruppe im Molekül nur einmal oder mehrmals, als einzige funktionelle Gruppe oder mit anderen kombiniert vorkommt. (Weiteres hierüber vgl. im Abschnitt C.)

Sobald man nun in dieser Weise die Hauptklasse der Oxyverbindungen in Unterklassen zu teilen beginnt, erkennt man, daß bei Vervielfältigung der Oxy-Funktion zwei Fälle zu unterscheiden sind, die im System nicht gleichartig behandelt werden dürfen. Die einzelnen OH-Gruppen können an verschiedene Kohlenstoffatome des Stammkerns oder an ein und dasselbe Kohlenstoffatom treten. Im ersteren Falle entstehen Verbindungen, wie



[1]) Diese Betrachtung erscheint natürlich nicht mehr berechtigt, wenn man z. B. für die Nitroso- und Nitrogruppe Hydratformen wie $—N{<}^{OH}_{OH}$ und $—N{\leqslant}^{O}_{OH}{}_{OH}$ konstruiert. Da aber solche Hydratformen bislang praktisch kaum in Betracht kommen, werden die wenigen bekannten Abkömmlinge dieser Art im Anschluß an die entsprechenden anhydrischen Formen als Additionsprodukte (vgl. § 30) behandelt; vgl. auch S. 11 Anm. 1.

die man allgemein als mehrwertige Alkohole bezw. Phenole zu betrachten gewohnt ist. Im zweiten Falle aber kommt man zu Kombinationen, wie

$$R\cdot CH{<}^{OH}_{OH}, \quad {}^{R}_{R'}{>}C{<}^{OH}_{OH}, \quad R\cdot C{\equiv}(OH)_3$$ (R ein einwertiger organischer Komplex),

welche erfahrungsgemäß in dieser hydroxylreichen Form wenig beständig sind, dagegen eine große Rolle in den durch Wasserabspaltung daraus hervorgehenden Formen:

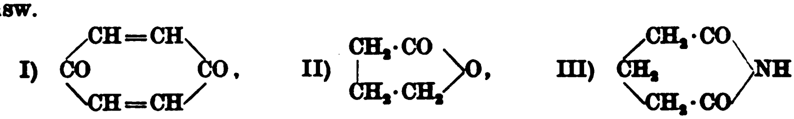
$$R\cdot CHO, \quad {}^{R}_{R'}{>}CO, \quad R\cdot C{<}^{O}_{OH}$$

spielen. Diese letzteren Formen stellen die Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren dar. Es wird ohne weiteres einleuchten, daß es höchst unzweckmäßig (wenn auch rein formal zu rechtfertigen) wäre, diese Körper, die man gewohnt ist in besonderen Klassen vereinigt zu sehen, innerhalb unseres Systems als zwei- bezw. dreiwertige Alkohole erscheinen zu lassen. Vielmehr wird man unbedingt die Funktionen:

$$\cdots{>}C]:O \quad \text{und} \quad \cdots{-}C]{<}^{O}_{OH}$$

als vollberechtigte Charakteristika für die Bildung besonderer Hauptklassen anerkennen.

Dagegen erscheint die vielfach übliche Bildung zweier Hauptklassen — Aldehyde und Ketone — aus der Funktion $\cdots{>}C]:O$ weder vom systematischen noch vom praktischen Standpunkt notwendig oder zweckmäßig. Denn Aldehyde unterscheiden sich von Ketonen weder formell noch nach ihrem chemischen Verhalten in anderer Weise als primäre von sekundären Alkoholen. Aus diesem Grunde werden Aldehyde und Ketone wie überhaupt alle Verbindungen mit der Gruppe $>CO$, sofern diese Gruppe mit beiden Valenzen an C oder einerseits an C und anderseits an H oder endlich in beliebiger Weise cyclisch gebunden ist, unter der Bezeichnung[1] „Oxo-Verbindungen" zusammengefaßt. Zu den „Oxo"-Verbindungen" gehören also auch die Ketene ${}^{R}_{R'}{>}C:CO$, Chinone wie Formel I (s. u.) und heterocyclische lacton- bezw. lactamartige Verbindungen wie II und III, usw.



Es treten demnach zu den in der Liste von § 7 mit Stern bezeichneten funktionellen Gruppen noch die Gruppen

$\cdots{>}C]:O$ als Grundlage für die Hauptklasse der „Oxoverbindungen",

$\cdots{-}C]{<}^{O}_{OH}$ „ „ „ „ „ „ „Carbonsäuren"

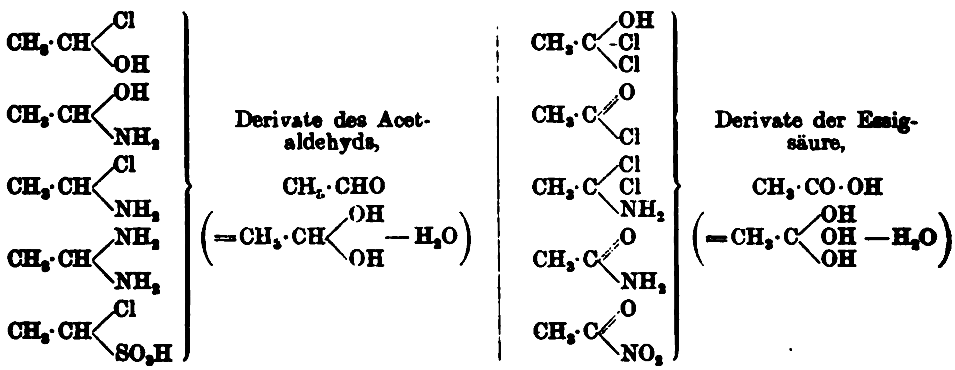
hinzu.

§ 9. Jener in § 8 für die Oxy-Gruppe entwickelte Unterschied, der sich für die Fälle des Herantretens an verschiedene C-Atome oder aber an ein und dasselbe C-Atom aufdrängt, besteht nun nicht für diese Gruppe allein, sondern

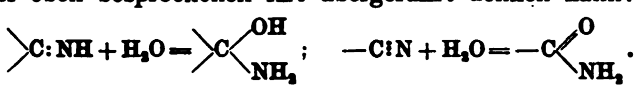
[1]) Kekulé; vgl. Anschütz, Parlato, *B.* 25, 1977.

macht sich allgemein bei jeder Kombination von funktionellen Gruppen untereinander oder mit nichtfunktionellen Substituenten geltend. Während es z. B. natürlich erscheint die Verbindung $CH_3 \cdot CHCl \cdot CHO$ als Chlor-Oxo-Verbindung (chlorsubstituierten Propionaldehyd) anzusehen, erscheint bei der stellungsisomeren Verbindung $CH_3 \cdot CH_2 \cdot COCl$ die analoge Betrachtungsweise durchaus unnatürlich; denn letztere Verbindung hat zum Propionaldehyd kaum Beziehungen, wird vielmehr allgemein als das Chlorid der Propionsäure aufgefaßt, in welche sie durch Austausch von —Cl gegen —OH übergeht. Die gleichen Verhältnisse treten uns beim Vergleich von $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ mit $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ usw. entgegen.

In Rücksicht hierauf empfahl es sich, ganz allgemein alle Verbindungen, welche eine funktionelle Gruppe mit 1 oder 2 weiteren funktionellen Gruppen oder nichtfunktionellen Substituenten zusammen am gleichen Kohlenstoffatom enthalten, als Derivate derjenigen Oxo-Verbindungen oder Säuren zu behandeln, welche nach Austausch dieser Gruppen oder Substituenten gegen OH in ihrer Hydratform daraus entstehen würden. Beispiele:



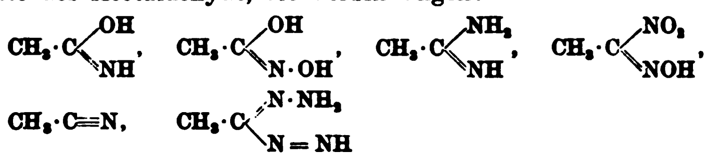
Das gleiche gilt für diejenigen Verbindungen, welche Stickstoff in mehrfacher Bindung an ein Kohlenstoffatom gekettet enthalten, und die man sich durch „Aufrichtung" des Stickstoffs infolge von Wasseranlagerung in Verbindungen der eben besprochenen Art übergeführt denken kann:



Demgemäß werden die Verbindungen:

$CH_3 \cdot CH{:}NH$, $CH_3 \cdot CH{:}N \cdot OH$, $CH_3 \cdot CH{:}N \cdot NH_2$

als Derivate des Acetaldehyds, die Verbindungen:



als Derivate der Essigsäure in unserem System behandelt.

Dagegen liegt für ein solches Verfahren kein gewichtiger Grund vor, wenn an einem und demselben Kohlenstoffatom zwei oder drei nichtfunktionelle Substituenten haften, ohne eine funktionelle Gruppe neben sich zu haben. Wir betrachten also

$CH_3 \cdot CHCl_2$	nicht als Derivat des Acetaldehyds, sondern des Äthans;
$CH_3 \cdot C(NO)(NO_2) \cdot CH_3$	„ „ „ „ Acetons, „ „ Propans;
$CH_3 \cdot CCl_3$	„ „ „ der Essigsäure, „ „ Äthans;
$CH_3 \cdot CBr_2 \cdot NO_2$	„ „ „ „ „ „ „ „ usw.

§ 10. Durch die Erwägungen von § 8 sind zu den in der Liste von § 7 (S. 5) mit Stern bezeichneten einwertigen funktionellen Gruppen noch die Fälle:

$$=\mathrm{O} \text{ und } \left\{ \begin{matrix} /\!\!/\mathrm{O} \\ \diagdown\mathrm{OH} \end{matrix} \right. \text{ (je an ein C-Atom gebunden)}$$

als grundlegend für die Bildung von Hauptklassen hinzugetreten.

Umgekehrt empfiehlt sich eine Einschränkung der Hauptklassen, soweit die Gruppe $-SH$ und die sich durch deren Anhäufung an einem Kohlenstoffatom ergebenden Fälle

$$=\mathrm{S} \text{ und } \left\{ \begin{matrix} /\!\!/\mathrm{S} \\ \diagdown\mathrm{SH} \end{matrix} \right. \left(\text{wie auch } \left\{ \begin{matrix} /\!\!/\mathrm{O} \\ \diagdown\mathrm{SH} \end{matrix} \right. \text{ bezw. } \left\{ \begin{matrix} /\mathrm{OH} \\ \diagdown\!\!\diagdown\mathrm{S} \end{matrix} \right. \right)$$

in Betracht kommen. Man ist zwar vielfach gewöhnt, die Mercaptane als gleichberechtigte Klasse den Alkoholen zu koordinieren; dagegen pflegt man Thioaldehyde, Thioketone und Thiosäuren als Derivate den entsprechenden Sauerstoffverbindungen zu subordinieren. Es erscheint aber praktischer, in dieser Hinsicht einheitlich zu verfahren, und zwar allgemein jede einzelne S-Verbindung ihrem O-Analogon anzugliedern.

Demgemäß wurden die Schwefelverbindungen stets als Anhang zu den entsprechenden Sauerstoffverbindungen gebracht, also z. B. Äthylmercaptan (mit seinen Derivaten) zum „Äthylalkohol" als Anhang, nachdem zunächst die funktionellen Derivate des Äthylalkohols (vgl. § 20 ff.) und seine Substitutionsprodukte sämtlich aufgeführt worden sind.

An die Schwefelverbindungen schließen sich dann die entsprechenden Selen- und Tellurverbindungen an.

§ 11. Unter Berücksichtigung der in den §§ 7—10 gegebenen Entwicklungen gelangen wir nun — indem wir die unveränderten Stammkerne jeweils als erste Hauptklasse voranstellen, indem wir ferner bezüglich der Kombinationen mehrerer Stickstoffatome zu funktionellen Gruppen einige Ergänzungen vornehmen und endlich auch außer den am Anfang von § 6 genannten wichtigsten Elementen alle übrigen zur Bildung funktioneller Gruppen befähigten Elemente hinzuziehen — zu der nachstehenden Liste von Hauptklassen:

1.	**Stammkerne**		
2.	**Oxy-Verbindungen,** charakteristische Gruppe:	$-OH$	„O-Funktionen"
3.	**Oxo-** „ „ „ :	$=O$	„O-Funktionen"
4.	**Carbonsäuren,** „ „ :	$\left\{ \begin{matrix} /\!\!/\mathrm{O} \\ \diagdown\mathrm{OH} \end{matrix} \right.$	„O-Funktionen"
5.	**Sulfinsäuren,** „ „ :	$-SO_2H$	
6.	**Sulfonsäuren,** „ „ :	$-SO_3H$	
7.	**Seleninsäuren und Selenonsäuren,** „ „ :	$-SeO_2H$ und SeO_3H	
8.	**Amine,** „ „ :	$-NH_2$	
9.	**Hydroxylamine,** „ „ :	$-NH \cdot OH$	
10.	**Hydrazine,** „ „ :	$-NH \cdot NH_2$	

11. Azokörper[1]), charakteristische Gruppe: —N:NH
12. N-Oxyhydrazine, „ „ : $—N(OH)·NH_2$ bezw. —NH·NH·OH
13. Diazoniumkörper, Diazo- und Isodiazokörper, „ „ : $—N\!\lessgtr^{\equiv N}_{OH}$ bezw. —N:N·OH
14. Azoxykörper[1]), „ „ :
—N—NH (über O verbrückt) bezw. —N:NH (an N ein O) bezw. —N:NH (an NH ein O)
15. Isonitramine, charakteristische Gruppe:
—N(=O)(—N·OH) bezw. —N:N(=O)(—OH) bezw. —N—N·OH (über O verbrückt)
16. Triazane, charakteristische Gruppe:
$—NH·NH·NH_2$ bezw. $—N(NH_2)_2$
17. Triazene, charakteristische Gruppe:
$—N:N·NH_2$ bezw. —NH·N:NH bezw. —N<(NH—NH) (Ring)
18. Hydroxytriazene, charakteristische Gruppe:
—N:N·NH·OH bezw. —N(OH)·N:NH bezw. —NH·N:N·OH
19. Azoamidoxyde, charakteristische Gruppe:
$—N—N·NH_2$ (über O verbrückt) bezw. —NH·N—NH (über O verbrückt) bezw. $—N:N·NH_2$ (an N ein O) bezw. —NH·N:NH (an NH ein O)
20. Tetrazane, charakteristische Gruppe:
$—NH·NH·NH·NH_2$ bezw. $—N(NH_2)·NH·NH_2$
21. Tetrazene, charakteristische Gruppe:
$—NH·N:N·NH_2$ bezw. $—N:N·NH·NH_2$ bezw. —NH·NH·N:NH bezw. $—N(NH_2)·N:NH$
22. Stoffe mit Stickstoffketten aus mehr als 4 N-Atomen (Bisdiazoaminokörper, Octazone u. dgl.)
23. Stoffe mit direkter Bindung von C an Elemente der 5. Gruppe[2]) des periodischen Systems außer N, also an P, As, Sb, Bi (Phosphine, Phosphinsäuren[2]) usw.)
24. Stoffe mit direkter Bindung von C an Elemente der 4. Gruppe[3]) (Si, Ge, Sn, Pb)
25. dto. der 3. Gruppe[3]) (B, Al, Tl)
26. dto. der 2. Gruppe[3]) (Be, Mg, Ca, Zn, Cd, Hg)
27. dto. der 1. Gruppe[3]) (Au)
28. dto. der 8. Gruppe[3]) (Pt).

§ 12. Bemerkungen zu der Liste der Hauptklassen in § 11.

a) Wie sich schon aus der Anweisung zur Konstruktion der Stammkerne ergibt (vgl. § 2), gilt für uns allgemein der Grundsatz, daß Körper, in denen zwei oder mehr organische Komplexe durch Zwischenschaltung „anorganischer Atome

[1]) Vgl. § 12a. — [2]) Vgl. § 12b. — [3]) Vgl. § 12c.

oder Atomgruppen" verkettet werden, zunächst zu zergliedern und von einer Verbindung abzuleiten sind, die nur einen organischen Komplex enthält. Dementsprechend wird z. B. für Äther (>C·O·C<) eine besondere Klasse nicht gebildet, sie erscheinen vielmehr als Derivate (vgl. § 22) von Alkoholen >C·OH; Hydrazoverbindungen (>C·NH·NH·C<) werden als Derivate von Hydrazinen aufgefaßt usw. Für Azokörper ist als charakteristische Gruppe angegeben —N=NH, obwohl Verbindungen vom Typus R·N=NH nicht mit Sicherheit bekannt sind; aber diese einstweilen hypothetischen Verbindungen R·N=N·H erscheinen in unserem System als Grundtypus, von dem die wirklichen Azokörper R·N=N·R als Derivate abgeleitet werden. Analoges gilt für die Azoxykörper.

b) Innerhalb der Klasse 23 und der folgenden Klassen erfolgt in bezug auf die Kombination aus mehreren „anorganischen Atomen", soweit erforderlich, eine ähnliche (aber den Bedürfnissen angepaßte) Anordnung, wie sie für die Verbindungen mit C—N-Bindung in den Klassen 8—22 gegeben ist, z. B.:

$$-PH_2,\quad -PH\cdot OH,\quad -P(OH)_2\,^{1)2)},\quad -P\overset{O}{\leqq}(OH)_2\,^{1)},$$
$$>P-P<,\quad -P=P-,\quad >P-N<,\quad -P=N-\,^{3)}\ \text{usw.}$$

c) In die Hauptklassen 23 bis 28 werden Verbindungen, in denen man direkte Bindung von Metallen an C annehmen muß oder kann, nicht aufgenommen, wenn es nahe liegt, sie ähnlich wie Salze zu behandeln, z. B. die Metallderivate des Acetylens, der Blausäure u. dgl.

Als salzartige Verbindungen werden auch alle Stoffe mit direkter Bindung von C an Alkalimetalle behandelt. Ihre Aufführung in der 27. Hauptklasse würde nicht in Übereinstimmung stehen mit unserer S. 7—8 gegebenen Definition von funktionellen Gruppen; denn die Alkalimetalle können wegen ihrer Einwertigkeit keinen Wasserstoff mehr neben dem organischen Komplex gebunden enthalten.

C. Weitere Gliederung der Hauptklassen in Unterklassen usw., nebst Anordnung ihrer einzelnen Vertreter („Registrier-Verbindungen").

§ 13. Entsprechend der Liste in § 11 bilden innerhalb der ersten und zweiten Hauptabteilung sowie innerhalb jeder Heteroklasse der dritten Hauptabteilung die erste Hauptklasse die Stammkerne (in der ersten und zweiten Hauptabteilung sind dies die Kohlenwasserstoffe). Diese Stammkerne werden in Unterklassen (homologe Reihen) zunächst nach fallendem Sättigungsgrad eingeteilt:

[1]) Die entsprechenden Stickstoff-Funktionen sind in den Klassen 8—22 (sie würden sinngemäß zwischen 9 und 10 gehören) nicht berücksichtigt, weil sie nur in der anhydrischen Form —NO und —NO_2 („nichtfunktionelle Substituenten") praktische Bedeutung haben; vgl. S. 6, Anm. 1. Bei den Phosphorverbindungen liegen aber die Verhältnisse praktisch gerade umgekehrt.

[2]) In der Klasse —$P(OH)_2$ der Phosphinigsäuren werden außer den Phosphinigsäuren R·$P(OH)_2$ auch die in der Literatur inkonsequenterweise als Dialkyl-(bezw. Diaryl-)phosphinsäuren bezeichneten Verbindungen $R_2PO(OH)$ abgehandelt, da sie sich von derselben Oxydationsstufe des Phosphors wie die Phosphinigsäuren ableiten, während die Monoalkylphosphinsäuren R·$PO(OH)_2$ mit ihrem höheren Oxydationsgrad die nächste Klasse —$PO(OH)_2$ bilden.

[3]) Dieser Typus ist hier nur für Hinweise vorgesehen. Die ihm entsprechenden Verbindungen werden praktisch besser als Derivate von R·$P(OH)_2$ bezw. H_2NR eingeordnet, indem man sie sich derartig hydrolysiert denkt, daß —OH an P, H an N tritt; z. B. kommt $C_6H_5\cdot N:PCl$ zu Anilin, $C_6H_5\cdot P:N\cdot CH_3$ zu $C_6H_5\cdot P(OH)_2$.

Stammkerne der 1. Hauptabteilung	Stammkerne der 2. Hauptabteilung	Stammkerne der Heteroklasse mit z. B. einem N der 3. Hauptabteilung
C_nH_{2n+2}	C_nH_{2n}	$C_nH_{2n+1}N$
C_nH_{2n}	C_nH_{2n-2}	$C_nH_{2n-1}N$
C_nH_{2n-2}	C_nH_{2n-4}	$C_nH_{2n-3}N$
usw.	usw.	usw.

Die Teilung zweiten Grades erfolgt dann nach der **Kohlenstoffzahl**; innerhalb der Unterklasse C_nH_{2n+2} haben wir also die Rubriken:

Kohlenwasserstoff CH_4
„ C_2H_6
„ C_3H_8
Kohlenwasserstoffe C_4H_{10}
„ C_5H_{12}
usw.

Innerhalb dieser Rubriken werden endlich, soweit vorhanden, die **einzelnen Isomeren** aufgeführt.

§ 14. Für die Reihenfolge der **isomeren Stammkerne** sind bestimmte Grundsätze befolgt worden.

Was zunächst die strukturisomeren **acyclischen Kohlenwasserstoffe** anbelangt, so kommt für ihre Anordnung in erster Linie die **Länge der Hauptkette** in Betracht. Als Hauptkette einer Verbindung wird die längste geradlinige Kette von Kohlenstoffatomen, die sich in ihrem Kohlenstoffgerüst befindet, bezeichnet. Indem die isomeren Kohlenwasserstoffe zunächst nach abnehmender Länge ihrer Hauptkette aufgeführt werden, bilden in jeder Isomerengruppe jeweils die Stammkerne mit normaler Kette den Anfang. Wir kommen also z. B. bei Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_{22}$ zu der Reihenfolge:

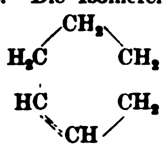
Decan, Methylnonane, Dimethyloctane usw.

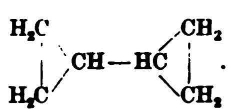
In weiterer Verfolgung des Grundsatzes, daß vom Einfachen zum Komplizierteren aufgestiegen werde, erfolgt die Anordnung bei Isomeren von gleichlanger Hauptkette in zweiter Linie nach Maßgabe **zunehmender Verzweigung**. Beispiel:

Propylheptane, Isopropylheptane, Methyläthylheptane, Trimethylheptane.

Weiterhin kommen nacheinander für die Anordnung in Betracht: die **Stellung der Seitenketten** und bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen die **Anzahl der Wasserstofflücken** (eine dreifache Bindung vor zwei Doppelbindungen), sowie **deren Stellung**.

Bei den strukturisomeren **isocyclischen Kohlenwasserstoffen** ist das Hauptkennzeichen die **Anzahl der Ringe**. Die Isomeren folgen sich nach steigender Ringzahl. Beispiel:

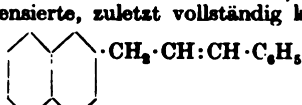


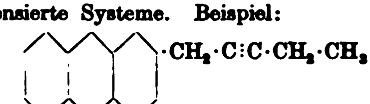
,


.

Die Anordnung der **monoisocyclischen** Isomeren unter sich erfolgt in Anlehnung an diejenige der acyclischen Verbindungen (vgl. oben), indem als **Hauptkette der Ring** betrachtet wird; sie beginnt also mit demjenigen Isomeren, das den größten Ring (die meisten Ringglieder) hat und schreitet nach fallender Gliederzahl fort (Cyclohexan vor Methylcyclopentan). Auch im übrigen sind hier dieselben Gesichtspunkte wie dort maßgebend.

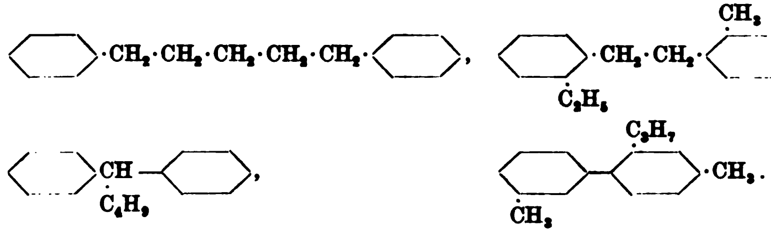
Bei den **polyisocyclischen Isomeren** ist nächst der Anzahl der Ringe vor allem wesentlich die Art ihrer Verknüpfung. Die Anordnung der Isomeren gleicher Ringzahl erfolgt **nach Maßgabe ihrer Kondensation**, und zwar kommen erst nicht kondensierte, dann partiell kondensierte, zuletzt vollständig kondensierte Systeme. Beispiel:

$(C_6H_5)_3CH$,


,


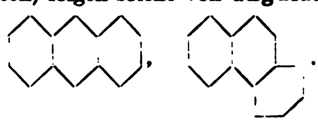
Bei den **nichtkondensierten Systemen** ist erst, wie bei den monocyclischen Verbindungen (s. o.) die Ringgröße maßgebend. Bei Isomeren, die in dieser Beziehung über-

einstimmen, folgen auf Verbindungen mit möglichst vielgliedriger Verbindungskette, also großer Entfernung der Ringe voneinander, Isomere, deren Verbindungskette immer kürzer wird, deren Kerne immer näher zusammenrücken:

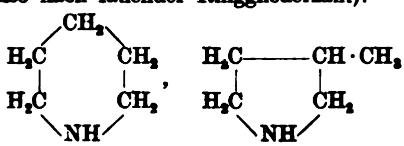


Bei den vollständig kondensierten Systemen wird auf die Anzahl der Ringglieder, die zwei Ringen gemeinsam sind (Brückenatome), Rücksicht genommen. Es kommen daher erst Systeme mit einem Brückenatom (spirocyclische), dann solche mit zweigliedrigen Brücken („ortho-kondensierte“ Systeme), dann solche mit dreigliedrigen Brücken usw.

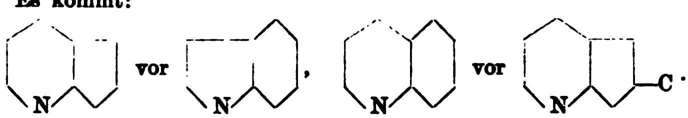
Bei den drei- und mehrkernigen kondensierten Ringsystemen, die sowohl in bezug auf Anzahl der Brückenatome wie auf Ringgröße übereinstimmen, tritt als neues Moment für die noch weitergehende Unterteilung die Art der Anellierung hinzu. Auf Systeme von linearer Anellierung (Anthracen) folgen solche von angulärer Anellierung (Phenanthren):



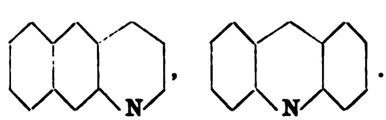
Endlich bleibt die Anordnung strukturisomerer **heterocyclischer Stammkerne** zu erläutern. Als erstes Einteilungsprinzip gilt bei den Heteroklassen mit einem Heteroatom, wie bei den isocyclischen Verbindungen, die Ringzahl. Auch die weitere Anordnung erfolgt bei monocyclischen Isomeren mit einem Heteroatom wie bei den monoisocyclischen Stammkernen (zunächst also nach fallender Ringgliederzahl):



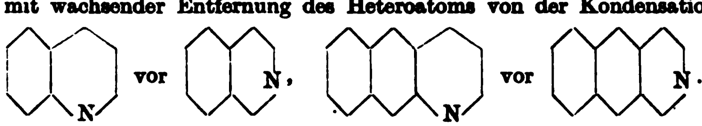
Bei den mehrkernigen Isomeren mit einem Heteroatom ist zunächst wieder (wie bei den mehrkernigen isocyclischen Stammkernen) die Art der Kondensation maßgebend. Bei gleicher Art der Kondensation und der Brücken (s. o. bei isocyclischen Verbindungen) ist danach vor allem die Größe des Heterorings und erst später die Größe isocyclischer Ringe maßgebend. Es kommt:



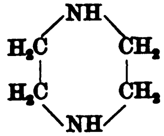
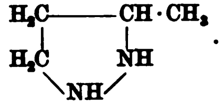
Vollständig kondensierte Systeme, die des ferneren in der Art ihrer Anellierung übereinstimmen (s. o.), können sich noch dadurch unterscheiden, daß ihr Heteroring einmal endständig, das andere Mal mittelständig ist. Voran geht das Isomere mit endständigem Heteroring:



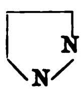
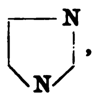
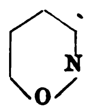
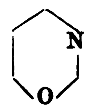
Sodann kann bei im übrigen herrschender Übereinstimmung die Stellung des Heteroatoms zu der Kondensationsstelle (Brückenstelle) eine verschiedene sein. Solche Isomeren folgen sich mit wachsender Entfernung des Heteroatoms von der Kondensationsstelle:



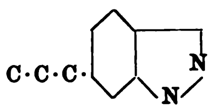
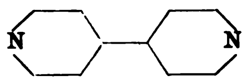
Bei den Heteroklassen mit mehreren Heteroatomen ist für die einkernigen Verbindungen zunächst wieder die Ringgröße maßgebend:

,
.

Danach aber erscheint vor allem charakteristisch die Stellung der Heteroatome zueinander. Die Isomeren folgen sich mit wachsender Entfernung der Heteroatome:

 vor ,  vor .

Für die polycyclischen Isomeren mit mehreren Heteroatomen erscheint bei gleicher Ringzahl als wesentlichstes Moment die Art der Verteilung der Heteroatome auf die Ringe. Es kommen erst Verbindungen, in denen die Heteroatome einem Ringe angehören, dann solche, in denen sie auf mehrere Ringe verteilt sind:

 vor .

Auf die feinere Einteilung der Isomeren einzugehen, würde hier zu weit führen.

Die Anordnung der Stammkerne wie sie hier dargelegt ist, wird nun allgemein der Anordnung der funktionelle Gruppen tragenden Registriersubstanzen (vgl. § 19) der Hauptklassen 2—28 zugrunde gelegt.

§ 15. Mit der zweiten Hauptklasse wird die Reihe der durch funktionelle Gruppen charakterisierten Hauptklassen eröffnet. Hier beginnt die Unterteilung ersten Grades auf Grund der Anzahl der funktionellen Gruppen.

Die Hauptklasse 2 (vgl. § 11) zerfällt also zunächst in die Unterklassen:

Mono-oxy-Verbindungen:	1 –OH	im Molekül,
Di- oxy- „ :	2 –OH	„ „ ,
Tri- oxy- „ :	3 –OH	„ „

usw.

Jede dieser Unterklassen wird dann im Sinne von § 13 erst nach fallendem Sättigungsgrad, dann nach steigender Kohlenstoffzahl weiter geteilt, z. B. die erste Unterklasse folgendermaßen:

Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n+2}O$ $(= C_nH_{2n+1} \cdot OH)$

CH_4O

C_2H_6O

C_3H_8O

⋮

Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n}O$

usw.

Für die Anordnung der einzelnen isomeren Oxy-Verbindungen ist in erster Linie die Anordnung der ihnen zugrunde liegenden Stammkerne maßgebend, wie sie in § 14 festgesetzt worden ist, z. B.:

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, $\quad CH_3 \cdot C(OH)CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$ (mit CH_3 am C(OH) und CH_3 am CH)

Bei Oxyverbindungen, die in bezug auf ihren Stammkern völlig übereinstimmen, wird nunmehr die Stellung der Oxy-Gruppen zur Bestimmung

ihrer Reihenfolge herangezogen, und zwar werden Isomere, deren Oxygruppen nur in der Hauptkette bezw. im Ring stehen, vor solchen Isomeren angeordnet, welche Oxygruppen in der Seitenkette tragen. Z. B.:

$$CH_3\cdot CH_2\cdot \underset{CH_3}{\dot{C}H}\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3, \quad CH_3\cdot CH_2\cdot \underset{CH_2\cdot OH}{\dot{C}H}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$$

Dieselben Regeln gelten auch für die Anordnung der Isomeren aller anderen Hauptklassen, sofern nur gleichartige Funktionen vorhanden sind.

§ 16. Bei der dritten Hauptklasse tritt zuerst ein weiteres für die Unterteilung wichtiges Moment hinzu: Die Kombination der für eine Klasse charakteristischen funktionellen Gruppe mit den funktionellen Gruppen der vorhergehenden Hauptklassen. Denn zu den „reinen" Oxo-Verbindungen kommen hier noch Oxy-oxo-Verbindungen hinzu, die zugleich $-OH$ und $=O$ im Molekül enthalten.

Solche Verbindungen von gemischter Funktion werden immer hinter den Verbindungen von einheitlicher Funktion gebracht. Wir haben also in der 3. Hauptklasse die Unterteilung ersten Grades:

Mono-oxo-Verbindungen:	1 $=O$	im Molekül
Di- oxo- „ :	2 $=O$	„ „
Tri- oxo- „ :	3 $=O$	„ „
⋮		
Oxy-oxo-Verbindungen[1]):	$-OH$ und $=O$	im Molekül.

Analog in der vierten Hauptklasse:

Monocarbonsäuren
Dicarbonsäuren
Tricarbonsäuren
⋮
Oxy-carbonsäuren
⋮
Oxo-carbonsäuren
⋮
Oxy-oxo-carbonsäuren.

Innerhalb der für Verbindungen von gemischter Funktion gebildeten Unterklassen handelt es sich nun um Unterteilungen weiteren Grades. Die dabei für die dritte und vierte Hauptklasse in Betracht kommenden Verbindungen bestehen ausschließlich aus drei Elementen: C, H und O; hier stützt sich die Unterteilung auf die empirische Formel, und zwar derart, daß in erster Linie die Sauerstoffzahl, in zweiter das Atomverhältnis von C zu H, in dritter die Kohlenstoffzahl maßgebend ist[2]).

---

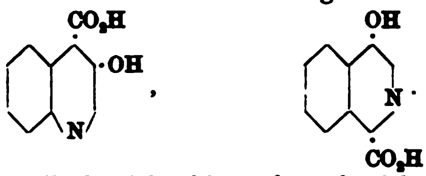
[1]) Selbstverständlich ausschließlich der Carbonsäuren, entsprechend den Entwicklungen von § 8—9.

[2]) Diese Art der Unterteilung, die den Charakter der einzelnen funktionellen Gruppen innerhalb einer Unterklasse unberücksichtigt läßt, wurde gewählt, weil dadurch einmal die Aufstellung einer übergroßen Zahl von Klassen, wie sie die strenge Anwendung der Kombinationslehre ergäbe, vermieden wird, und weil ferner Oxy-oxo-Verbindungen (bezw. Oxy-oxo-carbonsäuren), bei denen vorläufig unbestimmt ist, wie viele der vorhandenen O-Atome auf die Oxy-, wie viele auf die Oxo- (bezw. Carboxyl-) Gruppen entfallen, doch einer bestimmten Isomerenschar zugeteilt werden können.

Hiernach ergibt sich z. B. für die Unterklasse der Oxy-oxo-Verbindungen die Einteilung:

Oxy-oxo-Verbindungen mit zwei Sauerstoffatomen:
Verbindungen $C_nH_{2n}O_2$
Verbindungen $C_2H_4O_2$
„ $C_3H_6O_2$
⋮
Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_2$
„ $C_nH_{2n-4}O_2$
⋮
Oxy-oxo-Verbindungen mit drei Sauerstoffatomen;
„ „ „ „ vier „
usw.

Für die Anordnung der innerhalb jeder Rubrik etwa auftretenden **Isomeren gemischter Funktion** ist wieder die Anordnung der Stammkerne maßgebend:



Für Isomere, deren Reihenfolge hiernach noch nicht bestimmt ist, gilt die Anweisung:

„Man denke sich alle Funktionen außer der nach der Liste der Hauptklassen S. 9—10 am spätesten rangierenden durch Wasserstoff ersetzt und ordne nunmehr nach der Reihenfolge, welche für die derart vereinfachten Substanzen nach § 15 maßgebend ist; in den Fällen, wo die Anordnung auch dann noch fraglich bleibt, entscheidet die Stellung der systematisch vorletzten Funktion usw."

Beispiel für die Anordnung der Monoxy-monoxo-pentane:

$CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \overset{2}{C}H(OH)\cdot \overset{1}{C}HO$	Pentanol-(2)-al-(1)
$CH_3\cdot CH_2\cdot \overset{3}{C}H(OH)\cdot CH_2\cdot \overset{1}{C}HO$	——— ol-(3)-al-(1)
$CH_3\cdot \overset{4}{C}H(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \overset{1}{C}HO$	——— ol-(4)-al-(1)
$\overset{5}{C}H_2(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \overset{1}{C}HO$	——— ol-(5)-al-(1)
$CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2.\overset{2}{C}O\cdot \overset{1}{C}H_2\cdot OH$	Pentanol-(1)-on-(2)
$CH_3\cdot CH_2\cdot \overset{3}{C}H(OH)\cdot \overset{2}{C}O\cdot CH_3$	——— ol-(3)-on-(2)
$CH_3\cdot \overset{4}{C}H(OH)\cdot CH_2\cdot \overset{2}{C}O\cdot CH_3$	——— ol-(4)-on-(2)
$\overset{5}{C}H_2(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \overset{2}{C}O\cdot CH_3$	——— ol-(5)-on-(2)
$CH_3\cdot CH_2\cdot \overset{3}{C}O\cdot CH_2\cdot \overset{1}{C}H_2\cdot OH$	Pentanol-(1)-on-(3)
$CH_3\cdot CH_2.\overset{3}{C}O\cdot \overset{2}{C}H(OH)\cdot CH_3$	——— ol-(2)-on-(3)

usw.

§ 17. **Von der fünften Hauptklasse an** lassen sich die Unterklassen von Verbindungen mit gleichartigen Funktionen zwar noch analog, wie dies § 15 geschildert ist, anordnen. Bei den jeweils darauf folgenden Unterklassen von Verbindungen **gemischter Funktion** gestaltet sich die Einteilung aber weniger einfach als bei den Verbindungen der dritten und vierten Hauptklasse (s. § 16), die nur Kombinationen von „O-Funktionen" (Oxy, Oxo, Carboxyl) enthalten.

Bei den zunächst zu betrachtenden Kombinationen von Funktionen aus einer der Hauptklassen 5—28 mit O-Funktionen erscheint zwar auch hier, wo neben C, H und O noch N, S usw. vorkommt, die Unterteilung auf Grund der empirischen Formel, welche die einzuordnenden Verbindungen selbst besitzen, noch möglich, erweist sich aber als kompliziert und unpraktisch. Es empfahl sich vielmehr bei der Unterteilung zurückzugreifen auf die Unterteilung der Hauptklassen, welche nur O-Funktionen enthalten, indem zunächst ganz abgesehen wird von Zahl und Stellung derjenigen funktionellen Gruppen, die für die Einordnung in eine der späteren Hauptklassen (5—28) maßgebend waren. Am Beispiel der isocyclischen Amino-oxy-carbonsäuren möge erläutert werden, wie dies zu verstehen ist:

Aminoverbindungen der Oxy-carbonsäuren mit 3 O
  Aminoverbindungen der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n}O_3$
  „ „ „ „ $C_nH_{2n-2}O_3$
  ⋮
  „ „ „ „ $C_nH_{2n-8}O_3$
    Aminoverbindungen der Oxy-carbonsäuren $C_6H_4O_3$
    „ „ „ „ $C_7H_6O_3$
      Aminoverbindungen der Salicylsäure
        Isomere Monoaminoverbindungen der Salicylsäure
        „ Di „ „ „ „
        ⋮
      Aminoverbindungen der m-Oxy-benzoesäure
      „ „ der p-Oxy-benzoesäure
      usw.
Aminoverbindungen der Oxy-carbonsäuren mit 4 O
⋮

Bei Kombination der Funktionen der Hauptklassen 5—28 unter sich ergibt sich dieselbe Schwierigkeit, wie sie eben für die Kombination mit O-Funktionen erwähnt worden ist. Hier wurde folgendermaßen verfahren: „Nachdem die Hauptklasse durch diejenige Funktion bestimmt ist, welche in der Liste der Funktionen, S. 9—10, am spätesten steht, wird für die Unterteilung der Klassen gemischter Funktionen („charakteristische Gruppen") zuerst diejenige Funktionsart maßgebend, die am frühesten in unserer Liste der Funktionen steht; demnächst beeinflussen dann innerhalb der so sich ergebenden Gruppierung nacheinander (nach Maßgabe ihrer Entfernung vom Anfang der Funktionenliste) die anderen Funktionen die feinere Unterteilung."

Beispiel: Die Naphthylaminsulfonsäuren kommen in die Hauptklasse der Amine, und zwar nach Erledigung der Mono-, Di-, Tri- usw. amine, der Oxy-, Oxo-amine, Amino-carbonsäuren, Amino-sulfinsäuren in die Unterklasse der Amino-sulfonsäuren. Hier werden nun unter den Aminoverbindungen der Monosulfonsäuren die Aminoverbindungen der Naphthalinmonosulfonsäuren, unter diesen zunächst die Aminoverbindungen der Naphthalinsulfonsäure -(1),
  hierunter zuerst die stellungsisomeren Monoaminoverbindungen der Naphthalinsulfonsäure -(1),
  hierauf die stellungsisomeren Diaminoverbindungen der Naphthalinsulfonsäure -(1),
  die „ „ Triamino „ „ „ „
  ⋮
  usw.,
aufgezählt. Es folgen die Aminoverbindungen der Naphthalinsulfonsäure -(2), beginnend mit den stellungsisomeren Monoaminoverbindungen der Naphthalinsulfonsäure -(2). Nachdem dann sämtliche Aminoverbindungen aller weiteren systematisch auf die Naphthalinmonosulfonsäuren folgenden Monosulfonsäuren,
  hierauf die Aminoverbindungen der Disulfonsäuren $C_nH_{2n}O_6S_2$ bis $C_nH_{2n-10}O_6S_2$
aufgeführt sind, erscheinen unter den Aminoverbindungen der Disulfonsäuren $C_nH_{2n-12}O_6S_2$
  die Aminoverbindungen der Naphthalindisulfonsäuren,
wo den Anfang bildet die 3-Monoamino-naphthalindisulfonsäure -(1. 2).

Die Unterteilung derjenigen Unterklassen, die neben verschiedenen funktionellen Gruppen der 5. bis 28. Hauptklasse noch O-Funktionen enthalten, erfolgt durch sinngemäße Übertragung der soeben aufgeführten Grundsätze.

§ 18. In den vorhergehenden Paragraphen sind Richtlinien für die Unterteilung bis zur feinsten Gliederung gegeben worden. Das experimentelle Material, welches auf die verschiedenen Kapitel entfällt, ist nun aber sehr ungleich stark; unter der großen Zahl der möglichen Unterklassen gibt es manche, die nur sehr wenige, andere die gar keine bekannten Vertreter enthalten. Es war daher durchaus nicht eine vollständige Aufzählung aller möglichen Unterklassen notwendig oder wünschenswert; die wirklich vorkommenden Verbindungen sind vielmehr an solchen experimentell wenig bearbeiteten Stellen nach den dargelegten Grundsätzen unter zusammenfassenden Überschriften angeordnet.

D. Anordnung der Derivate, die sich an eine „Registrier-Verbindung" anschließen.

§ 19. Wenn man nach dem Abschnitt C die Einteilung der Hauptklassen in Unterklassen, Rubriken usw. fortführt, so kommt man schließlich zu den einzelnen Körpern, die als eigentliche Vertreter der in den Überschriften speziell gekennzeichneten Klassen auftreten. Diese einzelnen Vertreter erhalten [1]) eine Nummer; man kann sie als „Registrier-Verbindungen" bezeichnen. An jede einzelne schließen sich ihre Abkömmlinge unmittelbar an, soweit diese unserem System nach als Derivate betrachtet werden und nicht selbst als „Registrier-Verbindungen" an anderen Stellen erscheinen. Häufig tritt der Fall ein, daß die „Registrier-Verbindung" selbst gar nicht bekannt ist, sondern nur ihr Name nebst Formel unter einer Nummer aufgeführt wird, damit die geeignete Stelle für Unterbringung der bekannten Derivate geschaffen wird. Es wäre daher streng genommen richtiger, von „Registrier-Strukturformeln" oder „Registrier-Namen" anstatt von „Registrier-Verbindungen" zu sprechen.

§ 20. Als Derivate sind in Betracht zu ziehen:

1. Derivate, durch Veränderung der funktionellen Gruppe entstanden. (Funktionelle Derivate.)
   Zu diesen gehören aber im Sinne unseres Systems nicht die Thiokörper, vgl. über diese unter Ziffer 3.
2. Derivate, durch Substitution des Stammkerns außerhalb der funktionellen Gruppe mittels der nichtfunktionellen Substituenten (vgl. § 7) entstanden. (Substitutionsprodukte.)
3. Derivate, durch Austausch von Funktions-Sauerstoff gegen Schwefel (bezw. Se oder Te) entstanden (vgl. § 10).

Diese drei Arten von Derivaten folgen sich immer in der hier gegebenen Reihenfolge 1, 2, 3. Entsprechend dem Prinzip der spätesten Systemstelle (vgl. § 4) gehören selbstverständlich solche Derivate, welche sowohl durch Veränderung der funktionellen Gruppe wie durch Substitution im Stammkern gebildet sind, zur zweiten Art; solche, die funktionelle Veränderung oder Substitution neben dem Ersatz von O durch S aufweisen, zur dritten Art.

[1]) Ebenso wie dies in der dritten Auflage dieses Handbuchs und ihren Ergänzungsbänden üblich war.

§ 21. Für die Stammkerne der ersten und zweiten Hauptabteilung — acyclische und isocyclische Kohlenwasserstoffe — kommen lediglich Derivate der zweiten Art, also Substitutionsprodukte in Betracht [1]. Für deren Anordnung gilt als allgemein maßgeblich in erster Linie die folgende Rangordnung der Substituenten [2]:

$$F, Cl, Br, I, NO, NO_2, N_3 .$$

Im Anschluß an „Methan" wären also zunächst zu bringen die vier Fluor-Derivate:

$$CH_3F, CH_2F_2, CHF_3 \text{ und } CF_4 .$$

Geht man nun zu den Chlorderivaten über, so sind nicht nur die Verbindungen mit Chlor als alleinigem Substituenten, sondern auch solche mit Chlor und Fluor anzuordnen. Gewählt wurde die Reihenfolge:

$$CH_3Cl, CH_2FCl, CHF_2Cl, CF_3Cl. — CH_2Cl_2, CHFCl_2, CF_2Cl_2. — CHCl_3, CFCl_3. — CCl_4.$$

Es werden also nach Einführung eines Chloratoms erst alle Kombinationen von einem Chloratom mit dem vorher behandelten Substituenten Fluor aufgeführt, bevor man zum Dichlorderivat übergeht. Dieses Verfahren kann man in dem Ausspruch:

„Erst Kombination des Neuen mit allem Vorhergegangenen, dann Multiplikation des Neuen"

kurz kennzeichnen [3].

§ 22. Von der zweiten Hauptklasse an besteht außer der Substitution im Stammkern die Möglichkeit der Veränderung innerhalb der funktionellen Gruppe. In den folgenden Paragraphen werden zunächst nur die funktionellen Veränderungen an Registrier-Verbindungen mit **einer** funktionellen Gruppe erörtert.

Dabei sei zunächst abgesehen von denjenigen Veränderungen, welche mit einem Valenzwechsel des für die funktionelle Gruppe charakteristischen Elementes verbunden sind, z. B.:

$$CH_3\cdot\overset{III}{N}H_2 \rightarrow CH_3\cdot\overset{V}{N}(CH_3)_3\cdot OH \text{ (vgl. hierüber § 30).}$$

Die funktionell veränderten Derivate einer Registrier-Verbindung bauen wir aus dieser allgemein auf „anhydrosynthetischem" Wege auf; d. h. wir denken sie uns dadurch entstanden, daß die Funktion der Registrier-Verbindung (evtl. in der Hydratform) mit einer organischen C-Hydroxylverbindung:

$$>C—OH, \quad >C<^{OH}_{OH} \left(= >CO + H_2O\right), \quad —C\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix} (= —CO\cdot OH + H_2O)$$

oder mit einer anorganischen H-haltigen Verbindung unter Wasseraustritt verkuppelt worden ist. Die bei der „Anhydrosynthese" mit der Registrier-Verbindung reagierend gedachte Komponente bezeichnen wir als „Kuppelungs-Verbindung".

---

[1]) Über funktionell aufgefaßte Derivate heterocyclischer Stammkerne vgl. § 31.

[2]) Verbindungen, welche dadurch entstehen, daß Jod in höherwertigen Zustand übergeht, werden im direkten Anschluß an das Substitutionsprodukt mit einwertigem Jod gebracht; Beispiel für die Reihenfolge:

$$C_6H_5I, C_6H_5IO, C_6H_5ICl_2, C_6H_5IO_2, (C_6H_5)_2I\cdot OH .$$

Über ähnliche Behandlung von Additionsprodukten funktioneller Derivate vgl. § 30.

[3]) Es sei darauf hingewiesen, daß bei der Unterteilung der funktionellen Klassen (vgl. § 16 und 17) gerade umgekehrt verfahren wird.

Beispiele:

Registrier-Verbindung (A)		Kuppelungs-Verbindung (B)		Derivat 1. Grades (primäres Derivat)
$C_6H_5 \cdot OH$	+	$HO \cdot CH_3$	=	$C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3 + H_2O$;
$C_6H_5 \cdot OH$	+	$HO \cdot SO_2 \cdot OH$	=	$C_6H_5 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH + H_2O$;
$C_6H_5 \cdot CO \cdot OH$	+	$HO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$	=	$C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H + H_2O$;
$C_6H_5 \cdot CO \cdot OH$	+	HCl	=	$C_6H_5 \cdot COCl + H_2O$;
$C_6H_5 \cdot CO \cdot OH$	+	H_2N	=	$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2 + H_2O$.

Eine solche Veränderung der Funktion der Registrier-Verbindung bezeichnen wir als Veränderung ersten Grades.

Ist nun die Kuppelungs-Verbindung B derartig konstituiert, daß sie eine fernere Veränderung — sei es durch Substitution, sei es durch anhydrosynthetische Verkuppelung mit einer organischen oder anorganischen Kuppelungs-Verbindung — zuläßt, so werden Veränderungen möglich, die wir als Veränderungen zweiten Grades bezeichnen. Beispiele:

Registrier-Verbindung	Derivat 1. Grades	Derivat 2. Grades
$C_6H_5 \cdot NH_2$	$C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$	$C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$
$C_6H_5 \cdot CO \cdot OH$	$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2$	$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$
$C_6H_5 \cdot NH_2$	$C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$	$C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$
$C_6H_5 \cdot OH$	$C_6H_5 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$	$C_6H_5 \cdot O \cdot SO_2 \cdot NH_2$

In dieser Weise kann bei geeigneter Konstitution der letzten Kuppelungs-Verbindung beliebig weiter gegangen werden, und es können so Derivate dritten, vierten usw. Ableitungsgrades auftreten.

§ 23. Für die Anordnung der Derivate einer Registrier-Verbindung gilt nun ganz allgemein die Regel:

„Eine neue Veränderung höheren[1]) Grades darf erst vorgenommen werden, nachdem alle Veränderungen niedrigeren Grades abgehandelt worden sind."

Beispiel 1.

$C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_3$: Veränderung 1. Grades (Kuppelungs-Verbindung: Äthylalkohol),

$C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$: Veränderung 2. Grades (der Äthylalkohol wird substituiert),

$C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$: Neue Veränderung 1. Grades (Kuppelungs-Verbindung: Propylalkohol).

Beispiel 2.

$C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$

$C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$

$C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$.

Weiteres über Veränderungen niedrigeren Grades vgl. § 27.

Es braucht nun aber die Veränderungsfähigkeit einer funktionellen Gruppe mit einer Veränderung ersten Grades nicht erschöpft zu sein. Nachdem z. B. im Anilin ein H-Atom der Aminogruppe durch eine organische oder anorganische Gruppe ersetzt worden ist ($C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H_5$, $C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_3H$), kann auch das zweite H-Atom in ähnlicher Weise anhydrosynthetisch ersetzt werden ($C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2$), und auch diese Veränderung muß als ersten Grades bezeichnet werden.

[1]) NB. „Höher" und „niedriger" in dem Sinne, daß der „erste" Grad gegenüber dem „zweiten" als der höhere bezeichnet wird, usw.

An dem Carboxyl (in der Hydratform) sind sogar drei Veränderungen ersten Grades denkbar:

$$C_6H_5\cdot C\begin{matrix}\diagup OH\\ -OH\\ \diagdown OH\end{matrix} \rightarrow C_6H_5\cdot C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ -NH\cdot OH\\ \diagdown O\cdot CH_3\end{matrix}.$$

Daß wir eine solche zweite (bezw. dritte) Veränderung ersten Grades erst vornehmen dürfen, nachdem alle möglichen Veränderungen zweiten, dritten usw. Grades (an dem zuvor eingeführten Paarling B) vorher Berücksichtigung gefunden haben, geht schon aus der oben aufgestellten Regel hervor.

Die Einordnung derjenigen Verbindungen, welche durch **mehr als eine Veränderung ersten Grades** entstanden zu denken sind, erfolgt nach dem Prinzip, welches oben (§ 21) für die Behandlung der Substituenten in die Formel gefaßt wurde: „Erst kombinieren, dann multiplizieren."

Unter Berücksichtigung unserer im nächsten Paragraphen für die Kuppelungs-Verbindungen aufgestellten Rangliste ergibt sich hiernach z. B. die Reihenfolge:

$$\begin{array}{l}
C_6H_5\cdot NH\cdot CH_3\\
C_6H_5\cdot N(CH_3)_2\\
\quad\vdots\\
C_6H_5\cdot NH\cdot SO_3H\\
\quad\vdots\\
C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2Cl \quad \text{(sekundäres Derivat)}\\
\quad\vdots\\
C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot SO_3H\\
\quad\vdots\\
C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot SO_3H\\
\quad\vdots\\
C_6H_5\cdot N(SO_3H)_2\\
\quad\vdots
\end{array}$$

Hat die **Kuppelungs-Verbindung B mehrere zur Anhydrosynthese verwendbare Stellen** [z. B. $(HO)_2SO_2$, $(HO)_2CH_2$, $(HO)_2CO$, H_3N], und tritt sie im Verhältnis von 1 Molekül B zu 1 Molekül A an mehreren Stellen mit der Registrier-Verbindung A zusammen, ohne daß aber dadurch Bildung eines heterocyclischen Komplexes erfolgt, so entstehen Derivate, welche die Reste von A und B durch mehrfache Bindung aneinander gekettet enthalten, z. B.

$$C_6H_5\cdot N:SO_2,\quad C_6H_5\cdot N:CH_2,\quad C_6H_5\cdot N:CO,\quad C_6H_5\cdot C\vdots N.$$

Solche Verbindungen werden ganz am Schluß derjenigen Derivate angeordnet, welche 1 Molekül der Kuppelungs-Verbindung B in Kombination mit 1 Molekül A enthalten, und zwar vorkommenden Falles erst das Derivat mit doppelt gebundener, dann das mit dreifach gebundener Kuppelungs-Verbindung. Hierauf folgen dann Derivate, bei welchen 2 Moleküle der Kuppelungs-Verbindung B auf 1 Molekül A kommen.

Beispiel:

$$\begin{array}{l}
C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot OH\\
C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH\\
\quad\vdots\\
C_6H_5\cdot N:CH_2\\
C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot OH)_2
\end{array}$$

§ 24. Wir bedürfen nun einer Anweisung für die Reihenfolge, in welcher die verschiedenen Veränderungen ersten Grades abzuhandeln sind. Zu diesem Zweck wurde zunächst — wiederum unter Berücksichtigung der praktischen Bedürfnisse (vgl. § 6) — die folgende **Rangliste für die Kuppelungs-Verbindungen B** aufgestellt (in welcher unter II auch einige einstweilen hypothetische, nur in organischen Abkömmlingen bekannte anorganische Paarlinge aufgeführt sind):

I. Organische Kuppelungs-Verbindungen.

C-Hydroxylverbindungen (organische Stoffe, die O-Funktionen allein oder in Kombination mit anderen Funktionen enthalten) in der Reihenfolge wie sie sich im System des Handbuchs folgen (vgl. dazu § 25 c—e).

II. Anorganische Kuppelungs-Verbindungen.

Hydroperoxyd HO·OH;

Sauerstoffsäuren:

$HO\cdot Cl$; $HO\cdot ClO$; $HO\cdot ClO_2$; $HO\cdot ClO_3$. — HO·Br usw. — HO·I usw.;

HO·S·OH bezw. $HO\cdot S\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$ („Sulfoxylsäure"); Hydroschweflige Säure

$H_2S_2O_4$; HO·SO·OH bezw. $HO\cdot S\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \leftarrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$; $HO\cdot SO_2\cdot OH$; — HO·Se·OH usw.;

HO·N:N·OH; HO·NO; $HO\cdot NO_2$;

$HO\cdot P(OH)_2$ usw.;

HO·SiO·OH usw.

Halogenwasserstoffe:

HF, HCl, HBr, HI.

Stickstoffverbindungen, bei deren Kuppelung direkt an Stickstoff gebundener Wasserstoff reagiert:

H_3N; $H_2N\cdot OH$; HNO bezw. Hydratform $HN\begin{smallmatrix}\nearrow OH\\ \searrow OH\end{smallmatrix}$ und Nebenformen

$H_2N\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix}$; HNO_2;

$H_2N\cdot NH_2$ und andere Zweistickstoff-Verbindungen (vgl. in § 11 die Reihenfolge der für die Hauptklassen 10—15 maßgebenden funktionellen Gruppen);

$H_2N\cdot NH\cdot NH_2$ und andere Dreistickstoff-Verbindungen (vgl. in § 11 Hauptklasse 16—19);

Stickstoffverbindungen mit mehr als 3 N (vgl. in § 11 Hauptklasse 20—22).

Verbindungen des P, As, Sb, Bi, ferner von Elementen der 4., 3., 2., 1. und 8. Gruppe des periodischen Systems (vgl. in § 11 Hauptklassen 23 bis 28), bei deren Kuppelung direkt an P usw. gebundener H reagiert.

§ 25. Bemerkungen zu der Liste der Kuppelungs-Verbindungen:

a) Es muß darauf hingewiesen werden, daß nicht jede Verbindung obiger Rangliste mit jeder funktionellen Gruppe verkuppelt werden kann, z. B. ist eine Anhydrosynthese zwischen $C_6H_5\cdot NH_2$ und HCl nicht möglich.

Ferner führt häufig die Kombination von A mit B zu Verbindungen, welche unserem System entsprechend gar nicht als Derivate unter A eingeordnet werden, sondern an anderen Stellen als Substitutionsprodukte oder als selbständige funktionelle Registrier-Verbindungen zu bringen sind, z. B.:

$C_6H_5\cdot OH + HCl \rightarrow C_6H_5Cl$ (Substitutionsprodukt von C_6H_6);

$C_6H_5\cdot OH + NH_3 \rightarrow C_6H_5\cdot NH_2$ (Registrier-Verbindung aus der Hauptklasse der Amine);

$C_6H_5\cdot \boxed{OH + H}\, NH\cdot OH \rightarrow C_6H_5\cdot NH\cdot OH$ (Registrier-Verbindung aus der Hauptklasse der Hydroxylamine)[1]).

---

[1]) Dagegen gehört die Kombination $C_6H_5\cdot \boxed{OH + H}\, O\cdot NH_2 = H_2O + C_6H_5\cdot O\cdot NH_2$ zu den Derivaten des Phenols.

b) Der **Schwefelwasserstoff** ist in unserer Reihe der anorganischen Kuppelungssubstanzen nicht aufgeführt. Dies hat seinen Grund in den Bestimmungen von § 10 und § 20, denen zufolge die Schwefelverbindungen stets als besonderer Anhang (als dritte Art von Derivaten) nach Erledigung sowohl der funktionellen Derivate wie der Substitutionsprodukte zu bringen sind.

c) Entsprechend dem Prinzip der spätesten Systemstelle (vgl. § 4) kommen bei der Registrier-Verbindung A selbstverständlich nur diejenigen **organischen Paarlinge** in Betracht, welche ihr im Beilstein-System **vorangehen**. Die Kombinationsprodukte mit solchen Paarlingen werden nun in derjenigen Reihenfolge aufgeführt, wie die organischen Paarlinge selbst sich im Beilstein-System folgen. Hierbei empfahl es sich aber, eine generelle Abweichung vom Beilstein-System zu machen, nämlich die **gleichbenannten Klassen der Hauptabteilung I und II zusammenzuziehen**, so daß also z. B. die acyclischen Monooxyverbindungen mit den isocyclischen Monooxyverbindungen als Glieder einer und derselben, in sich nach fallendem Sättigungsgrade geordneten Unterklasse betrachtet werden. (Näheres vgl. am Beispiel der Benzoesäure § 26.)

Bei den in der III. Hauptabteilung vorkommenden Fällen von heterocyclischen Kuppelungssubstanzen werden die durch Kombination mit diesen erhaltenen Verbindungen ganz an den Schluß der organischen Derivate unmittelbar vor Aufzählung der anorganischen Derivate gebracht, in der Reihenfolge, wie sich diese heterocyclischen Kuppelungs-Verbindungen im Beilstein-System folgen.

d) Als organische Kuppelungs-Verbindungen werden von uns **nur solche organischen Verbindungen** in Betracht gezogen, **aus welchen** bei der **Kuppelung an Kohlenstoff gebundenes Hydroxyl austreten kann**. Es kommen demnach in unserer Liste Verbindungen wie $CH_3\cdot NH_2$, $C_6H_5\cdot NH_2$, $C_6H_5\cdot SO_3H$, Piperidin usw. nicht vor. Derivate wie $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$ denken wir uns vielmehr stufenweise so entstanden, daß Benzoesäure erst mit NH_3 unter Bildung eines Derivates ersten Grades (Benzamid) reagiert, aus dem dann durch Kuppelung zweiten Grades mit einer organischen C-Hydroxylverbindung ($CH_3\cdot OH$) obiges Derivat hervorgeht, das bei Benzamid als Benzoesäurederivat zweiten Grades aufgeführt wird:

$$C_6H_5\cdot CO\cdot OH + H_2N = \underset{\text{Derivat 1. Grades}}{C_6H_5\cdot CO\cdot NH_2} + H_2O,$$

$$C_6H_5\cdot CO\cdot NH_2 + HO\cdot CH_3 = \underset{\text{Derivat 2. Grades}}{C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3} + H_2O.$$

Enthält eine organische Verbindung außer einer Funktion mit C-gebundenem Hydroxyl noch eine andere Funktion — man denke z. B. an $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$, $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ oder $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$ —, so wird diese Verbindung nur dann unzergliedert als Kuppelungs-Verbindung betrachtet, wenn sie mit ihrer Hydroxylseite reagiert hat:

$$C_6H_5\cdot CO\cdot O\boxed{H + \underset{\text{Aminoäthanol}}{HO\cdot} CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2} = \underset{\text{Aminoäthylester der Benzoesäure}}{C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2}.$$

Ist hingegen das Aminoäthanol lediglich als Amin in Reaktion getreten, indem die H_2N-Gruppe die Kombination bewirkt hat, wie in $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$, so denken wir uns, analog wie dies oben für den Fall des reinen Amins (Methylamin) dargelegt ist, die Verbindung schrittweise aufgebaut aus Benzoesäure, NH_3 und Glykol (C-Hydroxylverbindung):

$$C_6H_5\cdot CO\cdot OH + H_2N = \underset{\text{Derivat 1. Grades}}{C_6H_5\cdot CO\cdot NH_2} + H_2O,$$

$$C_6H_5\cdot CO\cdot NH_2 + HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH = \underset{\text{Derivat 2. Grades}}{C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH} + H_2O.$$

Während die Verbindung $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$, also unter den Estern der Benzoesäure aufgeführt wird, erscheint die isomere Verbindung $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ erst viel später unter den Abkömmlingen des Benzamids.

Besonders zu beachten ist im Zusammenhang hiermit, daß für die Anordnung **niemals mehrere Stellen einer Kuppelungs-Verbindung zugleich zur Anhydrosynthese mit mehreren Molekülen der Registrier-Verbindung** benutzt wurden. Die Verbindung:

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ | \\ CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{array}$$

ist also nicht als Glykolderivat des Anilins, entstanden nach der Anhydrosynthese:

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot OH \\ \\ CH_2\cdot OH \end{array} + 2H_2N\cdot C_6H_5 = 2H_2O + \begin{array}{l} CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ | \\ CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{array},$$

eingereiht worden. Solche Kombinationsprodukte, aus deren Molekül zweimal (oder dreimal usw.) ein und dieselbe Registrier-Verbindung hydrolytisch herausgespalten werden könnte, sind vielmehr für ihre Einordnung immer schrittweise von **einem** Molekül der Registrier-Verbindung aus nach den allgemeinen Regeln abgeleitet. Man ist also im obigen Beispiel folgendermaßen verfahren:

$$C_6H_5\cdot NH_2 + HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2 = H_2O + C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2;$$
(Kuppelung ersten Grades)

$$C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2 + HO\cdot C_6H_5 = H_2O + C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5.$$
(Kuppelung zweiten Grades)

Glykol kommt als Kuppelungs-Verbindung ersten Grades bei diesem schrittweisen Vorgehen deshalb nicht in Betracht, weil man zum weiteren Aufbau auf das mit Glykol gewonnene Derivat ersten Grades $C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ zunächst NH_3 einwirken lassen müßte; dadurch würde aber eine Aminoverbindung $C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ als Derivat einer Oxyverbindung $C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ erscheinen, was mit der Auswahl unserer selbständigen Funktionen OH und NH_2 unvereinbar ist.

e) Zu erörtern ist noch der Fall, daß eine organische oder anorganische **Kuppelungs-Verbindung B an zwei verschiedenen Stellen ihres Moleküls eine Anhydrosynthese mit der Registrier-Verbindung zuläßt**, ohne daß die beiden verschiedenen, so entstehenden Derivate ersten Grades verschiedene Stellen in unserer Rangordnung einnehmen:

Beispiel 1.

$$C_6H_5\cdot NH_2 + HO\cdot CH_2\cdot CO\cdot OH = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot OH + H_2O,$$
$$C_6H_5\cdot NH_2 + HO\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH + H_2O;$$

Beispiel 2.

$$C_6H_5\cdot CO\cdot OH + HO\cdot NH_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot NH_2 + H_2O,$$
$$C_6H_5\cdot CO\cdot OH + H_2N\cdot OH = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot OH + H_2O.$$

In diesen Fällen wurde so verfahren, als hätte man es mit zwei ganz verschiedenen Kuppelungs-Verbindungen B zu tun, allerdings solchen, welche sich in der Rangliste unmittelbar aufeinander folgen. Die Glykolsäure z. B. wurde zunächst lediglich als „Alkohol" im Sinne der Anhydrosynthese:

$$C_6H_5\cdot NH_2 + HO\cdot CH_2\cdot CO\cdot OH = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot OH + H_2O$$

verwendet; erst, nachdem die Verbindung $C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot CO\cdot OH)_2$ mit allen ihren Derivaten 2. usw. Grades abgehandelt ist, begann man von neuem mit der Glykolsäure als „Carbonsäure" im Sinne der Anhydrosynthese zu kombinieren:

$$C_6H_5\cdot NH_2 + HO\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH + H_2O.$$

Weiterschreitend gelangt man über die unsymmetrische Verbindung $C_6H_5\cdot N\left\langle\begin{array}{l} CO\cdot CH_2\cdot OH \\ CH_2\cdot CO_2H \end{array}\right.$ schließlich zu $C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_2\cdot OH)_2$.

Ganz ähnlich wurde bei Kombination von $C_6H_5\cdot CO_2H$ mit $H_2N\cdot OH$ verfahren:

$$C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot NH_2,$$

$$C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot OH = C_6H_5\cdot C\left\langle\begin{array}{l} N\cdot OH \\ OH \end{array}\right.,$$

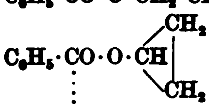
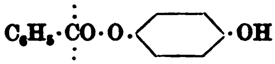
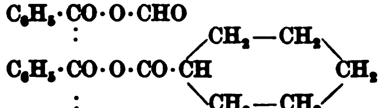
$$C_6H_5\cdot C\left\langle\begin{array}{l} N\cdot OH \\ O\cdot NH_2 \end{array}\right.,$$

$$C_6H_5\cdot C\left\langle\begin{array}{l} N\cdot OH \\ NH\cdot OH \end{array}\right..$$

Die Entscheidung darüber, welche Verwendungsform der Kuppelungs-Verbindung B vorangehen soll, wird möglichst in Anlehnung an die Reihenfolge der Funktionen in den Hauptklassen getroffen; daher bei Glykolsäure HO- vor $\{\langle{}^{O}_{OH}$, bei Hydroxylamin HO vor NH_2.

§ 26. Ein Beispiel für den Fall, daß die funktionelle Gruppe mit sämtlichen Verbindungen der Rangliste gekuppelt werden kann, bietet das Carboxyl. Für den Fall der Benzoesäure sei daher gezeigt, wie sich die Anordnung einiger typischer Derivate [1]) ersten Grades nach Vorstehendem gestaltet:

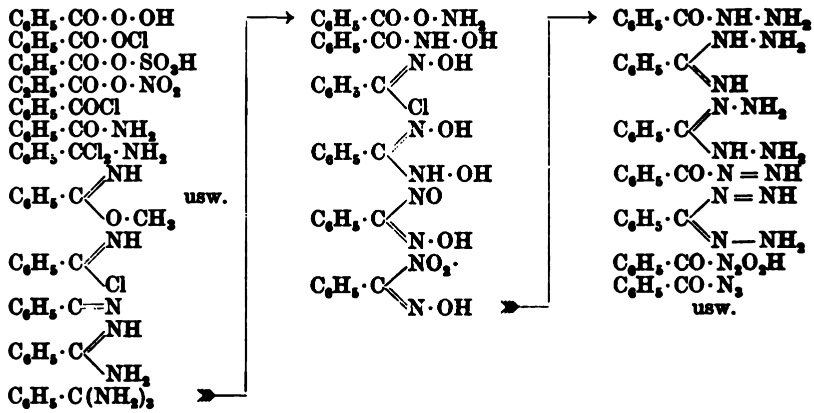
I. Derivate mit organischen Kuppelungs-Verbindungen.

	Derivate von:
$C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_3$	Monoxy-Verbindungen
$C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH{:}CH_2$	
$C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH{:}CH\cdot CH_3$	
$C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH{:}CH_2$	
	
$C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_5$	
$C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$	Dioxy-Verbindungen
	
$C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$	Trioxy-Verbindungen usw.
$C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot OH$	Monoxo-Verbindungen
$C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(C_6H_5)\cdot OH$	
$C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$	Dioxo-Verbindungen usw.
$C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CHO$	Oxy-oxo-Verbindungen
$C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CHO$	Monocarbonsäuren
	
$C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$	
$C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CO_2H$	acyclischen Dicarbonsäuren usw.
$C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$	„ Oxy-carbonsäuren
$C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$	„ Oxo-carbonsäuren
$C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$	„ Oxy-sulfonsäuren

[1]) Zur Verdeutlichung des Prinzips sind hier (wie auch schon mehrfach in den früheren Beispielen) auch Derivate aufgeführt, die nicht wirklich dargestellt worden sind.

$C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ ⋮ $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH_2$	acyclischen Aminoverbindungen mit „O-Funktionen" (vgl. § 17)
⋮ $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot OH$ ⋮ $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot NH_2$	„ Hydroxylamino-, Hydrazino- usw.-Verbindungen mit „O-Funktionen"

II. Derivate mit anorganischen Kuppelungs-Verbindungen.



Laut der § 23 gegebenen Regel sind in unmittelbarem Anschluß an jedes einzelne dieser Derivate 1. Grades (also noch vor dem nächsten Derivate 1. Grades) die sämtlichen Verbindungen aufzuführen, welche aus ihm durch Veränderungen 2. usw. Grades gebildet werden können.

Sind derart die funktionellen Derivate der Benzoesäure sämtlich aufgezählt, so folgt die Reihe der Substitutionsprodukte, angeordnet nach den in § 21 entwickelten Grundsätzen, wobei an jedes einzelne Substitutionsprodukt die zugehörigen funktionellen Derivate in der Reihenfolge, die bei den funktionellen Derivaten der Benzoesäure selbst befolgt wurde, angeschlossen werden.

Zum Schluß kommen die Thioderivate der Benzoesäure, und zwar erst die Monothiobenzoesäure mit ihren funktionellen Derivaten und Substitutionsprodukten, dann die Dithiobenzoesäure und schließlich die Trithiobenzoesäure, jede mit ihren Derivaten.

§ 27. Für die Veränderungen 2., 3. usw. Grades behalten nun alle Bestimmungen Geltung, welche sich von der Behandlung der Veränderungen 1. Grades sinngemäß auf sie übertragen lassen. Besonders aufmerksam ist noch auf folgenden Punkt zu machen:

Die Veränderungen 2. Grades in einer organischen Kuppelungs-Verbindung B erfolgen in der Reihenfolge, in welcher sie an derjenigen Stelle des Handbuchs behandelt worden sind, wo B Registrier-Verbindung war.

Beispiel:

Bei Essigsäure folgen einander:	Daher folgen bei Acetanilid einander:
$CH_3\cdot CO\cdot OH$	$CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$
$CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_3$	$CH_3\cdot C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot C_6H_5}{O\cdot CH_3}$
$CH_3\cdot COCl$	$CH_3\cdot C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot C_6H_5}{Cl}$
$CH_2Cl\cdot CO\cdot OH$	$CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$
$CH_3\cdot CS\cdot OH$	$CH_3\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$

§ 28. Hat die **Registrier-Verbindung zwei funktionelle Gruppen**, so sind folgende Fälle zu unterscheiden:

A. Die beiden funktionellen Gruppen sind **gleichartig**. Dann unterwerfen wir zuerst die eine der gleichartigen funktionellen Gruppen einer Veränderung 1. Grades, lassen darauf die Derivate 2. usw. Grades folgen und beginnen dann mit der Veränderung der zweiten funktionellen Gruppe, wobei wir mit dieser Veränderung von Anfang an (Methylierung = Anhydrosynthese mit Methylalkohol) jeweils soweit fortschreiten, bis die Veränderungsstufe der ersten funktionellen Gruppe erreicht ist.

Beispiel (Malonsäure):

$HO\cdot OC\cdot CH_2\cdot CO\cdot OH$ →
$HO\cdot OC\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_3$
$CH_3\cdot O\cdot OC\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_3$
$HO\cdot OC\cdot CH_2\cdot C \begin{cases} O\cdot CH_3 \\ O\cdot CH_3 \\ OH \end{cases}$
$HO\cdot OC\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$
$HO\cdot OC\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2F$
$CH_3\cdot O\cdot OC\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$
$CH_3\cdot O\cdot OC\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2F$
$C_2H_5\cdot O\cdot OC\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$
⋮

→ $HO\cdot OC\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$
$HO\cdot OC\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$
$HO\cdot OC\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$
$HO\cdot OC\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$
$HO\cdot OC\cdot CH_2\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$
$CH_3\cdot O\cdot OC\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$
$C_2H_5\cdot O\cdot OC\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$
$Cl\cdot OC\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$
$H_2N\cdot OC\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$
$HO\cdot OC\cdot CH_2\cdot C \begin{cases} NH \\ O\cdot CH_3 \end{cases}$
$HO\cdot OC\cdot CH_2\cdot C(OH)(NH_2)_2$.

B. Die beiden funktionellen Gruppen sind **verschiedenartig**. Dann wird zunächst nur die eine funktionelle Gruppe, und zwar die im System (vgl. das Hauptklassenverzeichnis in § 11) vorangehende, verändert; die andere aber wird gänzlich unverändert gelassen. Erst, wenn alle Veränderungen der ersten Funktion berücksichtigt worden sind, beginnen wir mit den Veränderungen der zweiten Funktion und kombinieren jede einzelne Veränderung 1. Grades der zweiten Funktion mit sämtlichen Veränderungen der ersten Funktion, ehe wir zu einer neuen Veränderung ersten Grades der zweiten Funktion übergehen.

Beispiel:

$H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot OH$ →
$H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_3$
$H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$
$H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$
$H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$
$H_2N\cdot C_6H_4\cdot C \begin{cases} NH \\ NH_2 \end{cases}$
$H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N_3$
⋮

→ $CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot OH$
$CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_3$
$CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$
$CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$
$CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$
$CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$
$CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C \begin{cases} NH \\ NH_2 \end{cases}$
$CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N_3$
⋮
$(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot OH$.

Hat die Registrier-Verbindung **drei oder mehr funktionelle Gruppen**, so erfolgt die Anordnung der Derivate in möglichster Anlehnung an vorstehende Bestimmungen A und B.

Die in diesem Paragraphen (und den vorangehenden) gegebenen Anweisungen über die Anordnung von Derivaten einer Registrier-Verbindung erschöpfen den Gegenstand keineswegs. Für den Gebrauch der Redaktion wurden noch weitere Regeln zur Anwendung in denjenigen Fällen aufgestellt, welche durch die hier mitgeteilten Anweisungen noch nicht entschieden werden (z. B. Gegenwart zweier gleichartiger Funktionen, deren Gleichartigkeit durch den übrigen Bau des Moleküls [Seitenketten, Substituenten usw.] gestört wird). Der Benutzer des Handbuchs wird auch ohne Kenntnis dieser Regeln, deren Wiedergabe den Raum zu sehr beanspruchen würde, an der Hand des geordneten Materials sich zurechtfinden können.

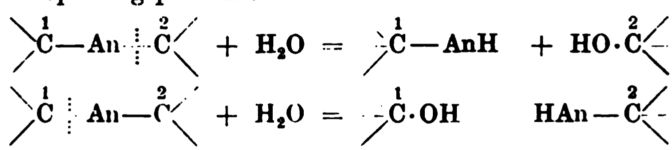
§ 29. In den §§ 22—28 ist gezeigt worden, auf welche Weise und in welcher Reihenfolge die „funktionellen Derivate“ von einer Registrier-Verbindung durch Anhydrosynthese mit anorganischen und organischen Molekülen abgeleitet werden.

Wenn man aber kompliziertere Körper, in denen mehrere organische Komplexe (acyclische, isocyclische oder heterocyclische) durch „anorganische Atome“ getrennt sind, einzuordnen bezw. zu suchen hat, so bietet sich die umgekehrte Frage dar:

> „Welches ist die Registrier-Verbindung, die dem Körper von komplizierter Struktur nach unserem System zugrunde liegt, und an welcher Stelle hat man ihn unter den Derivaten dieser Registrier-Verbindung zu suchen?“

Um diese Frage einfach zu entscheiden, müssen wir den entgegengesetzten Weg einschlagen wie bisher, d. h. statt der Anhydrosynthese die „hydrolytische Spaltung“ in Betrachtung ziehen. Wir beschäftigen uns zunächst nur mit dem Fall, daß das anorganische Verkettungsglied (An) beiderseits an Kohlenstoff gebunden ist, ohne daß dabei ein Heteroring entsteht (vgl. weiteres betreffs heterocyclischer Verbindungen § 34).

Zur Ermittlung der Registrier-Verbindung konstruieren wir uns die hydrolytischen Aufspaltungsprodukte, welche dadurch entstehen, daß OH an C, H an das anorganische Verkettungsglied (An) tritt (bezw. wenn An an C doppelt gebunden ist, dadurch, daß O an C, H_2 an An tritt). Hierdurch kommen wir z. B., wenn zwei organische Komplexe vorhanden sind, im allgemeinen zu vier verschiedenen Spaltungsprodukten:



Sind die vier Spaltungsprodukte sämtlich Registrier-Verbindungen, so ist zu überlegen, welcher die späteste Systemstelle zukommt; in dieser durch die späteste Systemstelle gekennzeichneten Registrier-Verbindung hat man dann im allgemeinen direkt die gesuchte Registrier-Verbindung. Sind dagegen die Spaltungsprodukte nicht an sich Registrier-Verbindungen, sondern Derivate von solchen, so muß man sie zuerst durch weiteren hydrolytischen Abbau auf eine Registrier-Verbindung zurückführen, um die späteste Systemstelle der vier in Frage kommenden Registrier-Verbindungen ermitteln zu können. Je mehr organische Komplexe und anorganische Verkettungsglieder in dem zu behandelnden Körper vorhanden sind, um so mehr Registrier-Verbindungen resultieren natürlich bei der hydrolytischen Spaltung, zwischen denen dann die Auswahl zu treffen ist.

Erstes Beispiel: $H_2N{\cdot}CH_2{\cdot}CO{\cdot}NH{\cdot}CH(CH_3){\cdot}CO_2H$.

Spaltungsprodukte sind:

$$\mathbf{H_2N{\cdot}CH_2{\cdot}CO{\cdot}OH} + \mathbf{H_2N{\cdot}CH(CH_3){\cdot}CO_2H},$$
$$H_2N{\cdot}CH_2{\cdot}CO{\cdot}NH_2 + \mathbf{HO{\cdot}CH(CH_3){\cdot}CO_2H}.$$

Unter diesen sind die drei Verbindungen, deren Formeln fett gedruckt sind, direkt Registrier-Verbindungen, während die vierte ($H_2N{\cdot}CH_2{\cdot}CO{\cdot}NH_2$) erst durch weiteren hydrolytischen Abbau auf eine solche zurückgeführt werden muß; sie ergibt $H_2N{\cdot}CH_2{\cdot}CO{\cdot}OH$. Die für die Einordnung maßgebende, systematisch späteste Registrier-Verbindung ist: $H_2N{\cdot}CH(CH_3){\cdot}CO_2H$. Obiges

Beispiel findet sich also bei Alanin unter den Derivaten mit veränderter Aminogruppe, und zwar an der Stelle, wo Aminoessigsäure damit gekuppelt ist.

Zweites Beispiel: $C_6H_5\cdot CO\cdot O^2\cdot C_6H_4\cdot {}^1CO\cdot N\!:\!CH\cdot C_6H_5$.

Spaltungsprodukte sind:

$$\mathbf{C_6H_5\cdot CO\cdot OH} + HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2 + \mathbf{OCH\cdot C_6H_5},$$
$$\mathbf{C_6H_5\cdot CO\cdot OH} + \mathbf{HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot OH} + HN\!:\!CH\cdot C_6H_5.$$

Durch weiteren hydrolytischen Abbau der Verbindungen, deren Formeln nicht fett gedruckt sind, erhält man wieder

$$HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot OH \text{ und } OCH\cdot C_6H_5.$$

Systematisch am spätesten rangiert $HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. Das Beispiel ist also unter denjenigen Derivaten der Salicylsäure, bei deren Bildung das Carboxyl mit Ammoniak reagiert hat, zu suchen.

Bei Anwendung obiger „Hydrolysier-Regel" kommt man zuweilen zu Registrier-Verbindungen („theoretischen" Registrier-Verbindungen), aus denen man bei Beachtung der in § 25 sub d dargelegten Verhältnisse die einzuordnende Substanz nicht aufbauen kann. Die Überlegungen auseinanderzusetzen, welche in solchen Fällen die „praktische" Registrier-Verbindung ermitteln lassen, würde hier zu weit führen.

§ 30. Von den möglichen Veränderungen der funktionellen Gruppe wurden bisher diejenigen unberücksichtigt gelassen, welche mit einem Valenzwechsel des für die funktionelle Gruppe charakteristischen Elements verbunden sind. Diese sollen nunmehr behandelt werden. Hierher gehört besonders der Übergang von zweiwertigem Schwefel in vier- und sechswertigen, von dreiwertigem Stickstoff in fünfwertigen, sofern nicht durch solche Übergänge funktionelle Gruppen oder nichtfunktionelle Substituenten entstehen, deren Behandlung in unserem System bereits generell geregelt ist.

Wir fassen solche Produkte als Additionsprodukte der entsprechenden Verbindungen von niederer Valenzstufe auf und bringen sie im Anschluß an diese, indem wir sie für die feinere Einordnung gleichsam durch Veränderung ersten Grades (vgl. § 22) hervorgegangen denken und die in den vorangegangenen Paragraphen entwickelten Grundsätze darauf anwenden.

Beispiele: Sulfoxyde, Sulfone, Sulfoniumverbindungen schließen sich an die Sulfide an:

$$C_6H_5\cdot S\cdot C_2H_5,\ C_6H_5\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2Cl\ \ldots,\ C_6H_5\cdot \overset{O}{S}\cdot C_2H_5\ \ldots,\ C_6H_5\cdot \overset{O_2}{S}\cdot C_2H_5\ \ldots,$$
$$C_6H_5\cdot S(C_2H_5)(CH_3)\cdot OH.$$

Aminoxyde und quartäre Ammoniumverbindungen folgen den tertiären Aminen:

$$C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot C_2H_5,\ C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2Cl\ \ldots,\ C_6H_5\cdot \overset{O}{N}(CH_3)\cdot C_2H_5,$$
$$C_6H_5\cdot N(CH_3)_2(C_2H_5)\cdot OH \text{ (nebst Salzen)},\ C_6H_5\cdot N(C_2H_5)_2.$$

Für Aminoessigsäure ergibt sich demnach, unter Mitberücksichtigung von § 28, die Reihenfolge:

$$(CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot OH,\ (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_3,\ (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2\ \ldots,$$
$$HO\cdot (CH_3)_3N\cdot CH_2\cdot CO\cdot OH \text{ (nebst Salzen)},\ HO\cdot (CH_3)_3N\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_3 \text{ (nebst Salzen)},$$
$$HO\cdot (CH_3)_3N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2 \text{ (nebst Salzen)},\ C_2H_5\cdot (CH_3)N\cdot CO\cdot OH.$$

Über die ähnliche Behandlung von Verbindungen mit mehrwertigem Jod vgl. S. 19, Fußnote 2.

§ 31. Die Regeln für die Anordnung der Derivate, die im Vorhergehenden entwickelt wurden, sind bisher durch Beispiele aus den beiden ersten Hauptabteilungen (acyclisch und isocyclisch) erläutert worden. Sie gelten natürlich

ebenfalls für die dritte Hauptabteilung — die heterocyclischen Verbindungen. Aber hier bedürfen sie noch einer Ergänzung.

Wenn nämlich im heterocyclischen Stammkerne Wasserstoffatome nicht nur an Kohlenstoff, sondern auch an Heteroatome gebunden sind, so entstehen durch Austausch dieser Wasserstoffatome Derivate, welche einen neuen Fall darbieten. Die Verbindung:

$\begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2 \diagdown \\ \qquad\qquad N\cdot CH_3 \\ CH_2\cdot CH_2 \diagup \end{array}$ z. B. darf nicht mit den Stammkernen $C_5H_{11}N$ (C-Methylpyrrolidinen u. dgl.),

$\begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2 \diagdown \\ \qquad\qquad N\cdot OH \\ CH_2\cdot CH_2 \diagup \end{array}$ darf nicht mit C-Oxypyrrolidinen,

$\begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2 \diagdown \\ \qquad\qquad N\cdot NH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \diagup \end{array}$ „ „ „ C-Aminopyrrolidinen,

$\begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2 \diagdown \\ \qquad\qquad NCl \\ CH_2\cdot CH_2 \diagup \end{array}$ „ „ „ C-Chlorsubstitutionsderivaten des Pyrrolidins

zusammengeworfen werden.

Wir betrachten in solchen Fällen den mit Wasserstoff behafteten Heteroteil des Stammkernes, soweit es sich um die Anordnung der Derivate handelt, als funktionelle Gruppe und wenden darauf die Regeln von § 22—30 an (vgl. auch § 32).

Beispiel für Piperidin. Reihenfolge der Derivate:

Piperidin in anhydrosynthetischer Kombination mit organischen C-Hydroxylverbindungen, also:

$C_5H_{10}{>}N\cdot CH_3$, $C_5H_{10}{>}N{<}^{CH_3}_{O}$ $C_5H_{10}{>}N{\overset{CH_3}{\underset{OH}{\leftarrow CH_3}}}$; $C_5H_{10}{>}N\cdot C_2H_5$ usw.;

$C_5H_{10}{>}N\cdot OH$ (Kuppelungs-Verbindung $HO\cdot OH$) und dessen organische Derivate;

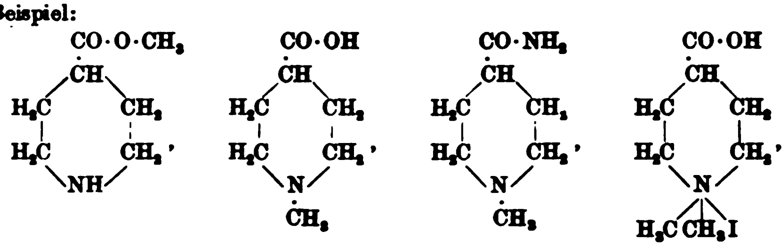
$C_5H_{10}{>}NCl$ und andere anorganische N-Acylderivate, wie $C_5H_{10}{>}N\cdot NO$, $C_5H_{10}{>}N\cdot NO_2$ usw. (Kuppelungs-Verbindungen sind Sauerstoffsäuren);

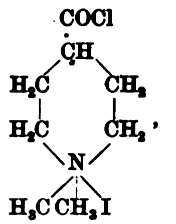
$C_5H_{10}{>}N\cdot NH_2$ (Kuppelungs-Verbindung ist Hydroxylamin); usw.

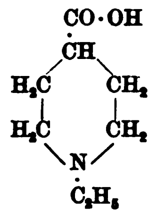
Auf diese funktionellen Derivate folgen die C-Chlor-, Nitroso-, Nitro-Substitutionsprodukte des Piperidins.

Sind außer dem Heteroteil $>NH$ andere („eigentliche") funktionelle Gruppen gegenwärtig, dann wird er systematisch so behandelt, als wäre er eine NH_2-Gruppe (vgl. § 28).

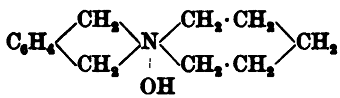
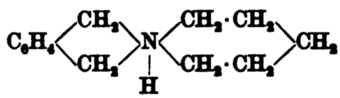
Beispiel:



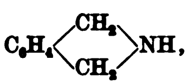
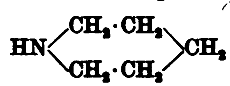


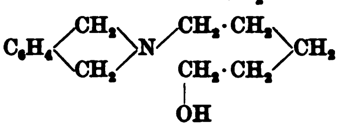
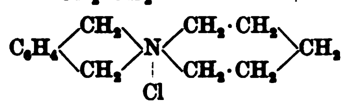


§ 32. Einen sehr eigentümlichen Fall bieten die Verbindungen mit spirocyclisch gebundenem Heteroatom in höherer Valenzstufe, z. B. Formel I (s. u.). Von einem Stammkern II können wir sie nicht ableiten, da

I.  II. 

wir immer nur dreiwertigen Stickstoff in Stammkernen annehmen. Wir müssen sie also auf einen Stammkern mit dreiwertigem Stickstoff zurückführen, und zwar auf III, weil IV früher im System steht. Aus diesem Stammkern III (Isoindoldihydrid) können wir erst das Derivat V mit dreiwertigem Stickstoff bilden,

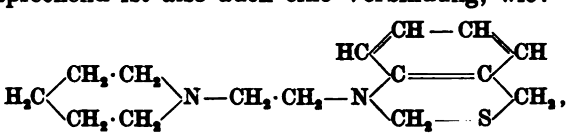
III.  IV. 

V.  VI. 

das durch „intramolekulare Quartärammoniumhydroxyd-Bildung" in die zu registrierende Verbindung I übergehen kann. Als Isomerisationsprodukt jener Verbindung V, die ein Pentamethylenglykol-Derivat des Isoindol-dihydrids ist, wäre also das hier gewählte Beispiel zu registrieren.

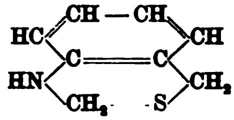
Sind spirocyclische Ammoniumsalze, z. B. VI, einzuordnen, so konstruieren wir uns die zugrunde liegende Ammoniumbase (I) und bestimmen für diese, wie vorstehend angegeben, die Systemstelle.

§ 33. Aus den in § 31 und 32 besprochenen Beispielen ist ersichtlich, daß die in § 2 für die Konstruktion des Stammkerns gegebene einfache Anweisung nicht für alle Fälle ausreicht. Bei heterocyclischen Verbindungen hat man sich vielmehr fünfwertigen Stickstoff zunächst auf dreiwertigen (analog vierwertigen Schwefel auf zweiwertigen) zurückgeführt [1]) und ferner alle etwa am Heteroatom extranuclear gebundenen Gruppen durch Wasserstoff ersetzt zu denken. Nur solche Verbindungen gelten als heterocyclische Stammkerne, bei denen die cyclisch gebundenen Heteroatome außerhalb des Ringes nicht anders als an Wasserstoff gebunden sind. Dementsprechend ist also auch eine Verbindung, wie:



[1]) Beim Jod gilt dreiwertiges Jod für diese Betrachtung als niedrigste Valenzstufe, weil einwertiges Jod als Heteroatom nicht auftreten kann.

ein Körper mit zwei heterocyclischen und einem acyclischen Stammkern und als Derivat des (an die späteste Systemstelle gehörenden) Stammkerns:



eingeordnet.

§ 34. Bei der Aufsuchung der Registrier-Verbindung gilt für die Anwendung der Hydrolysierregel (§ 29) auf heterocyclische Verbindungen, deren Heteroatome nach Rückführung auf die niedrigste Valenzstufe außerhalb des Ringes anders als an H-Atome gebunden sind, — sie seien als extranuclear beanspruchte Heteroatome bezeichnet — der Satz:

„Man hat als hydrolytische Produkte in Betracht zu ziehen sowohl diejenigen, welche sich

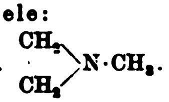
a) bei Abspaltung des extranuclearen Anhangs ergeben,

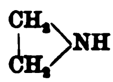
wie auch diejenigen, welche

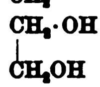
b) bei Aufspaltung des Heteroringes an den extranuclear beanspruchten Heteroatomen entstehen,

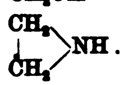
wenn man sowohl in Fall a) wie in Fall b) Wasserstoff an das extranuclear beanspruchte Heteroatom treten läßt."

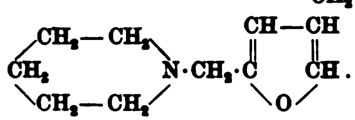
Beispiele:

I. 

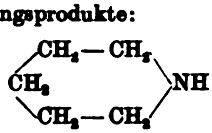
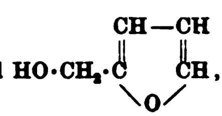
Spaltungsprodukte: a)  und $CH_3\cdot OH$,

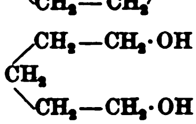
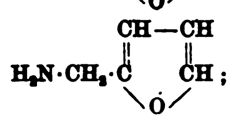
b)  und $H_2N\cdot CH_3$;

Registrier-Verbindung: 

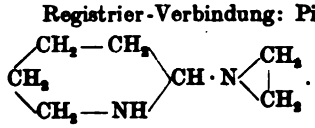
II. 

Spaltungsprodukte:

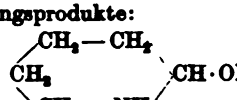
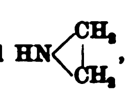
a)  und 

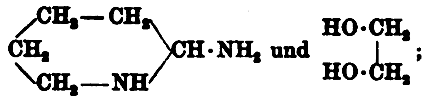
b)  und 

Registrier-Verbindung: Piperidin.

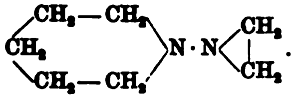
III. 

Spaltungsprodukte:

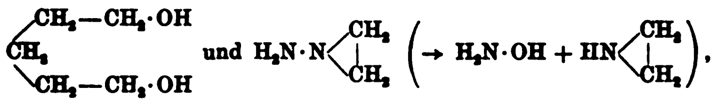
a)  und 

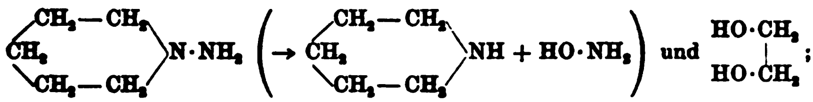
b) 

Registrier-Verbindung: Amino-piperidin.

IV. 

Spaltungsprodukte: nach a) unmöglich;

b α) 

b β) 

Registrier-Verbindung: Piperidin.

§ 35. Man wird vielleicht bezweifeln, ob für die Anordnung der Derivate solche, zunächst recht umständlich erscheinende Regeln aufgestellt werden müssen, wie sie im vorhergehenden entwickelt wurden. Denn für die weitaus überwiegende Menge von „Registrier-Verbindungen" ist nur eine geringe Zahl von Derivaten bekannt, für die man von Fall zu Fall eine möglichst übersichtliche Anordnung suchen kann, ohne auf völlige Gleichartigkeit für alle Fälle Wert zu legen. Dies ist zuzugeben, und die hier aufgestellten Regeln werden für solche leicht zu übersehenden Fälle auch nicht unter allen Umständen sklavisch festgehalten, wenn sich eine andere einfachere und vorteilhaftere Anordnung bietet.

Aber anderseits gibt es Registrier-Verbindungen — wie Essigsäure, Benzoesäure, Anilin, Phenylhydrazin, Piperidin usw. —, welche ihrer leichten Zugänglichkeit wegen in eine Unzahl von Kombinationen eingeführt sind. Der „Anhang" einer solchen Registriersubstanz erstreckt sich daher im Handbuch nicht selten über Hunderte von Seiten. Wenn auch die Anzahl solcher „Übervölkerungs"-Stellen eine beschränkte ist, so nehmen sie doch wegen der großen Ausdehnung jeder einzelnen insgesamt einen sehr erheblichen Bruchteil des ganzen Werkes ein. Hier erschienen daher feste Normen sowohl für die Bearbeitung wie für die Benutzung des Werkes unerläßlich.

§ 36. Es möge hier noch einiges über die Reihenfolge angeschlossen werden, in welcher bei organischen Säuren bezw. Basen ihre Salze angeordnet worden sind, sofern das vorliegende Material so umfangreich war, daß Befolgung eines bestimmten Schemas angezeigt erschien.

Für die Salze organischer Säuren gilt das Schema:

a) Salze mit $—NH_4$, $—NH_3·OH$, $—NH_3·NH_2$,

b) Salze mit den übrigen anorganischen Komponenten im Sinne der folgenden Elementen-Liste:

Li; Na; K; Rb; Cs. Cu; Ag; Au.
Be; Mg; Ca; Sr; Ba; Ra. Zn; Cd; Hg.
B; Al; Ga; In; Tl. Sc; Y; La; Ce; Pr; Nd; Sm; Eu; Gd; Tb; Dy; Ho; Er; Tu; Yb.
Si; Ti, Zr; Th. Ge; Sn; Pb.
V; Nb; Ta. As, Sb, Bi.
Cr; Mo; Wo; U.
Mn; Fe; Co; Ni.
Ru; Rh; Pd.
Os; Ir; Pt.

c) Salze mit organischen Basen, soweit solche im Beilstein-System vor der betreffenden organischen Säure auftreten.

Für die **Salze organischer Basen** mit anorganischen Säuren wurde zur Anordnung die nachstehende Liste anorganischer Säuren[1]) zugrunde gelegt:

Wasserstoffsäuren (HF; HCl; HBr; HI. H_2S; H_2Sc; H_2Te).

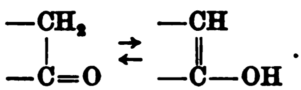
Sauerstoffsäuren:

des Cl, Br, I;
des S, Se und Te;
des Cr, Mo, Wo, Ur;
des Mn, Os usw.;
des N, P, V, Nb, Ta, As, Sb, Bi;
des C, Si, Ti, Zr;
des B.

E. Richtlinien für die Behandlung der Fälle von leicht veränderlicher Struktur (Tautomerie, Desmotropie, Pseudobasen, Pseudosäuren).

§ 37. In § 1 ist für die Systematisierung als Grundlage zur Bestimmung des Registrierortes die Strukturformel festgesetzt worden, soweit es sich um Verbindungen von „bekannter" Konstitution handelt.

Besonders häufig ist aber der Fall, daß man bei der Untersuchung einer Verbindung zweifelhaft in der Auswahl zwischen einer beschränkten Zahl von Strukturformeln geblieben ist, die durch einen Bindungswechsel — unter gleichzeitiger Verschiebung von Wasserstoffatomen und Veränderung mehrfacher Bindungen — ineinander übergeführt werden können, z. B.:



Solche Verbindungen mit „labilen" Wasserstoffatomen bezeichnet man als tautomer oder desmotrop. Der letztere Ausdruck wird im folgenden bevorzugt.

In manchen Fällen ist man zu der Ansicht gelangt, daß unter den möglichen Formeln eine den Vorzug verdient; in anderen Fällen läßt man auch heute noch die verschiedenen Formeln als gleichberechtigt gelten. Für eine noch verhältnismäßig kleine Anzahl desmotroper Verbindungen ist es gelungen, zwei gesondert existenzfähige, aber sehr leicht ineinander übergehende Formen zu gewinnen, denen man dann meist bestimmte Strukturformeln beilegen kann. Für den flüssigen (bezw. gelösten) Zustand wird meist ein Gleichgewichtszustand zwischen zwei (bezw. mehreren) desmotropen Formen angenommen.

Die Erscheinung der Desmotropie bedingt für die Systematisierung der organischen Verbindungen besondere Schwierigkeiten. Bei dem großen Umfang des Gebietes erschien es unerläßlich, für ihre Behandlung besondere Richtlinien festzuhalten. Man hat im allgemeinen eine Formel als Grundlage für den **Registrierort** (d. h. die Stelle, an welcher die vorliegenden Angaben über die Substanz gebracht werden) ausgewählt; an der anderen in Betracht kommenden Stelle (bezw. den anderen Stellen) wurden **Hinweise** angebracht, soweit die Redaktion ein Bedürfnis für solche Hinweise voraussetzen zu sollen glaubte.

Die Regeln, die für die Auswahl des Registrierorts aufgestellt worden sind, werden in den folgenden Paragraphen mitgeteilt. Sie galten für die Redaktion nicht als streng bindend, wurden aber doch nur in solchen Fällen

---

[1]) Diese Liste ist auch für die Anordnung von Estern der Oxy-Verbindungen maßgebend.

verlassen, wo ihre Anwendung zu Folgerungen von zweifelloser Unzweckmäßigkeit führte.

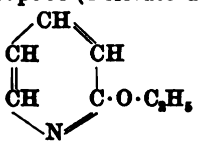
Außer Betracht gelassen werden solche Desmotropiefälle, in welchen den verschiedenen möglichen Formeln innerhalb des Beilstein-Systems sowieso einander naheliegende Registrierorte zukommen, z. B.:

Säureamide: $-C\langle^{O}_{NH_2}$ und Imidsäuren $-C\langle^{OH}_{NH}$.

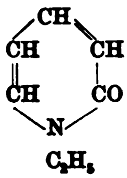
§ 38. **Allgemein für alle Desmotropiefälle** gelten zunächst folgende **Regeln:**

a) Die **Derivate** [aber nicht die Salze, vgl. Regel c] **desmotroper Substanzen, welche eindeutige Struktur** besitzen, weil der labile Wasserstoff durch weniger bewegliche Gruppen vertreten ist, werden gemäß ihren Strukturformeln auf **verschiedene Registrierorte** verteilt.

Beispiel (Derivate des α-Oxy-pyridins bezw. α-Pyridons):



kommt zum Registriernamen „α-Oxy-pyridin" bei Oxyderivaten des Pyridins.



kommt zum Registriernamen „α-Pyridon" bei Oxoderivaten des Pyridin-dihydrids.

b) Die **desmotropen Substanzen selbst** erhalten dagegen immer **nur einen Registrierort**, auch dann, wenn sie in verschiedenen Formen isoliert sind.

Beispiel: Phenylnitromethan $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NO_2$ und Phenylisonitromethan $C_6H_5 \cdot CH:NO \cdot OH$ werden an einer Stelle hintereinander als „Modifikationen" gebracht; an die andere Stelle kommt ein Hinweis.

c) Die **Salze** von desmotropen Substanzen (Pseudosäuren; über Pseudobasen s. § 47) werden immer **mit den freien Verbindungen** [vgl. Regel b] **zusammen** behandelt, auch wenn die freie Verbindung nur in einer — und zwar der Pseudo-Form — bekannt ist.

Beispiele: 1. Die Salze des Nitroäthans werden beim Nitroäthan behandelt, obwohl man dem freien Nitroäthan die Formel $CH_3 \cdot CH_2 \cdot NO_2$, den Salzen die Formel $CH_3 \cdot CH:NO \cdot OMe$ zuschreibt.

2. Die aus Phenylnitromethan entstehenden Salze werden am Registrierort des Phenylnitromethans (vgl. § 43) als Salze des Phenylisonitromethans, dem sie in ihrer Struktur entsprechen, gebracht [vgl. Beispiel zu Regel b].

Regeln für die einfachsten Fälle der Desmotropie.

§ 39. **Oxo-Oxy- (oder Keto-Enol-) Desmotropie**
[>CH·CO— ⇄ >C:C(OH)—].

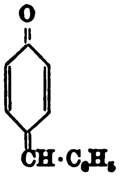
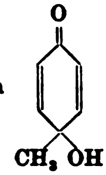
A. Durch die **Enolformel** wird der Registrierort regelmäßig in den folgenden Fällen gegeben:

a) Wenn die Enol-Formulierung zu einer Formel führt, welche die OH-**Gruppe in einem wahren (echt aromatischen) Benzolring oder Pyridinring** enthält.

Als wahre Benzolringe gelten auch die beiden Sechsringe des Naphthalins, die drei Sechsringe des Phenanthrens, die beiden äußeren Sechsringe des Anthracens, aber nicht der innere Sechsring des Anthracens. Als wahre Pyridinringe gelten auch die Stickstoffringe des Chinolins, Isochinolins, der Naphthochinoline, aber nicht derjenige des Acridins. Als wahre Benzolringe gelten demgemäß natürlich auch die Kohlenstoffringe des Chinolins, Isochinolins, der Naphthochinoline, des Acridins, Chinoxalins usw.

b) **Wenn die Enol-Formulierung zu einer Formel führt, welche die OH-Gruppe in einem chinoiden C_6-Ring enthält.**

Als chinoid gelten uns diejenigen C_6-Ringe, welche zwei intranucleare und zwei seminucleare Doppelbindungen enthalten; es gilt also

 als chinoid, dagegen  nicht als chinoid.

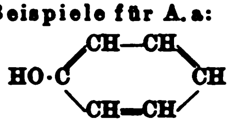
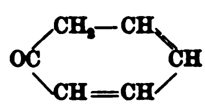
c) **Wenn die Enol-Formulierung zu einer Formel führt, welche die OH-Gruppe in einem heterocyclischen (vom Pyridin [vgl. a] verschiedenen) Ring von aromatischem Charakter enthält, und zwar in solcher Position, daß sie keinem Heteroatom benachbart ist.**

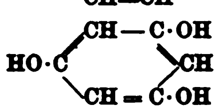
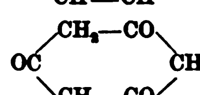
Als heterocyclische Ringe von aromatischem Charakter gelten das Furfuran, Thiophen, Pyrrol [1]) und diejenigen Ringe, welche aus diesen eben genannten Fünfringen, sowie aus dem Pyridin durch Austausch von CH⋞ gegen N⋞ hervorgehen.

Die hier aufgeführten Fälle betreffen ausschließlich Verbindungen, bei denen die fragliche Gruppe (Oxo oder Enol) cyclisch gebunden ist.

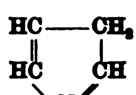
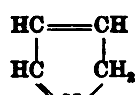
B. **In allen Fällen, welche durch die drei unter A enthaltenen Bestimmungen nicht getroffen werden, bildet die Oxo-Formel den Registrierort, d. h. also stets wenn die fragliche Gruppe acyclisch gebunden ist, und ferner wenn die fragliche Gruppe cyclisch gebunden ist, durch die Enolisierung aber keine der drei unter A aufgestellten Bedingungen erfüllt wird.**

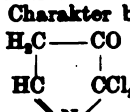
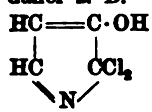
Beispiele für A. a:

 : Registrierort,  : Hinweisort [2]);

 „  ,

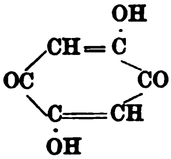
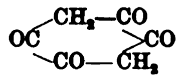
---

[1]) Pyrrolenin  bezw.  wird (wie ähnliche Verbindungen) trotz seines aromatischen Sättigungszustandes nicht als heterocyclischer Ring von aromatischem Charakter betrachtet. Es wird daher z. B.

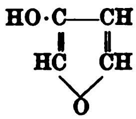
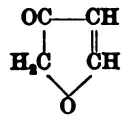
 : Registrierort;  : evtl. Hinweisort.

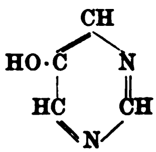
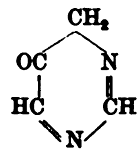
[2]) Hinweise sind im allgemeinen nur dann gebracht worden, wenn die Redaktion es für wahrscheinlich hielt, daß die Verbindungen an den betreffenden Stellen von den Benutzern des Handbuchs gesucht werden könnten.

für A.b:

 : Registrierort,  : Hinweisort;

für A.c:

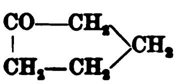
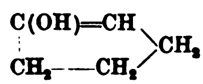
 : Registrierort,  : Hinweisort;

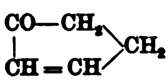
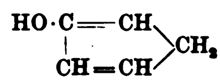
 "  "

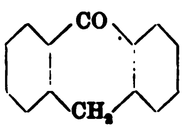
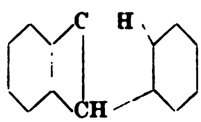
Beispiele für B.:

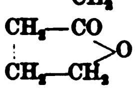
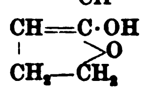
$CH_3·CO·CH_3$: Registrierort, $CH_3·C(OH):CH_2$: Hinweisort;

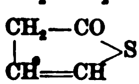
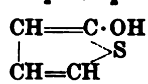
$CH_3·CO·CH_2·CO_2·C_2H_5$ " , $CH_3·C(OH):CH·CO_2·C_2H_5$ " ;

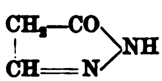
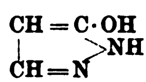
 " ,  " ;

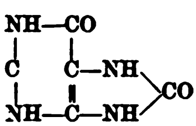
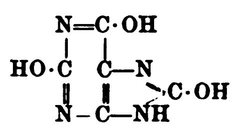
 " ,  " ;

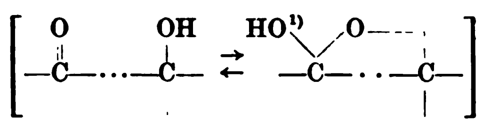
 " ,  " ;

 " ;  " ;

 " ,  , ;

 " ,  " ;

 " ,  " .

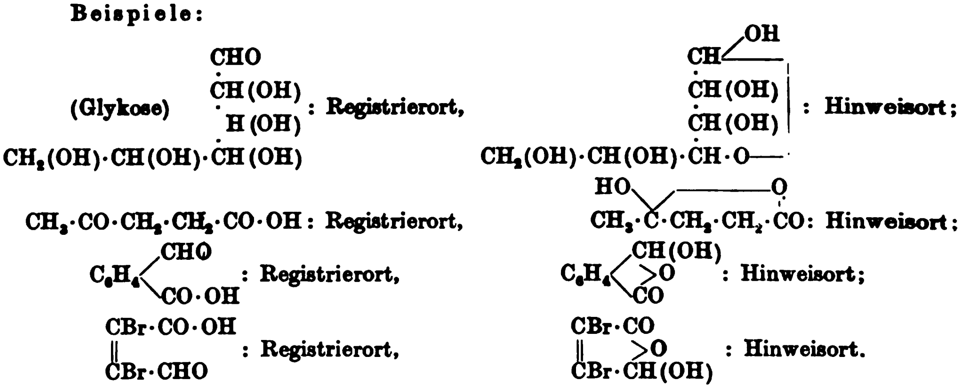
§ 40. Oxo-Cyclo-Desmotropie .

---

1) Es handelt sich hier nur um nicht an doppeltgebundenem C-Atom haftendes Hydroxyl, also um ein nicht zu Oxo isomerisierbares Hydroxyl; ein solcher Fall wäre vielmehr nach § 39 zu erledigen; vgl. z. B. dort sechstes Beispiel unter B.

Der **Registrierort** wird allgemein durch die **offene Formel** (Oxo-Formel) bestimmt.

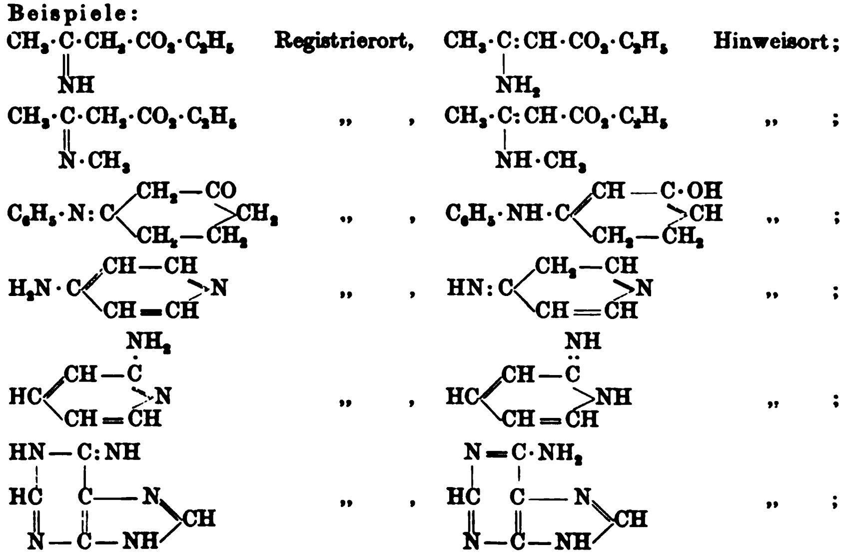
Beispiele:



§ 41. **Imino-Amino-Desmotropie** [$>CH\cdot C(:NH)— \rightleftarrows >C:C(NH_2)—$] **und ähnliches.**

Die Fälle von Imino-Amino-Desmotropie wurden genau nach § 39 behandelt, indem man sich $>NH$ durch $>O$ und $—NH_2$ durch $—OH$ ersetzt dachte.

Beispiele:



Ganz analog wurde die Desmotropie ferner behandelt bei folgenden funktionellen Gruppen:

$>CH\cdot C(:N\cdot OH)— \rightleftarrows >C:C(NH\cdot OH)—$ (vgl. auch § 42)

$>CH\cdot C(:N\cdot NH_2)— \rightleftarrows >C:C(NH\cdot NH_2)—$

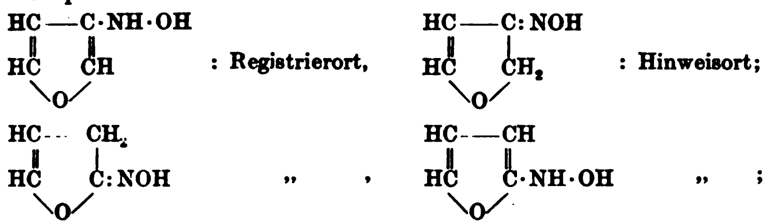
$>CH\cdot C(:N\cdot NO)— \rightleftarrows >C:C(NH\cdot NO)—$

$>CH\cdot C(:N\cdot NO_2)— \rightleftarrows >C:C(NH\cdot NO_2)—$

$>CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot NH_2) \rightleftarrows >C:C(NH\cdot NH\cdot NH_2)—$

$>CH\cdot C(:N\cdot N:NH) \rightleftarrows >C:C(NH\cdot N:NH)—$

Beispiele:



$CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ „ , $CH_3\cdot C(NH\cdot NH\cdot C_6H_5){=}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ „

§ 42. C-Nitroso-Isonitroso-Desmotropie $\left[>C\!<^{H}_{NO} \rightleftarrows >C:N\cdot OH\right]$

nebst **Oxim-Isoxim-Desmotropie** $\left[>C:N\cdot OH \rightleftarrows >C\!<^{NH}_{O}\right]$.

In geringer Zahl sind wahre **Nitrosoverbindungen** mit sekundär gebundener Nitrosogruppe bekannt geworden, deren Nitroso-Natur in Anbetracht der charakteristischen Eigenschaften (Färbung, Geruch) nicht zweifelhaft sein kann, z. B.:

$$CH_3\cdot CH\!<^{Cl}_{NO}$$

Diese Verbindungen wurden entsprechend ihrer Nitroso-Formel registriert (die obige also bei Äthan), und anderseits werden die aus ihnen durch Umlagerung hervorgehenden Oxime als solche registriert, z. B.

$$CH_3\cdot C\!<^{Cl}_{N\cdot OH} \quad \text{bei Essigsäure.}$$

Hierin liegt eine Abweichung von der Bestimmung in § 38b, welche dadurch begründet ist, daß man hier von einer eigentlichen, in den **Reaktionsverhältnissen** zutage tretenden Desmotropie nicht mehr reden kann.

Anderseits kennt man eine große Zahl von Isonitroso-Verbindungen (Oxime von Aldehyden, Ketonen, Ketonsäuren usw.), für welche, ihren physikalischen Eigenschaften nach, die Formulierung als wahre Nitroso-Verbindungen gar nicht in Betracht kommt, und welche auch im chemischen Verhalten keine Neigung zum Übergang in die entsprechenden (überhaupt nicht bekannten) C-Nitroso-Verbindungen zeigen. Sie sind dementsprechend als Oxime registriert, z. B.:

$$CH_3\cdot CH:N\cdot OH,$$
$$CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H;$$
usw.

Hinweise bei den entsprechenden Nitroso-Formeln [$CH_3\cdot CH_2\cdot NO$, $CH_3\cdot CH(NO)\cdot CO_2H$] erschienen unnötig.

Als Nebenformen der Oxime sind aber nach ihren Reaktionsverhältnissen die **Isoxim-Formeln** $>C\!<^{NH}_{O}$ zu berücksichtigen. Wo **Oxim-Derivate** zu behandeln waren, welche allgemein auf diese Formulierung zurückgeführt werden,

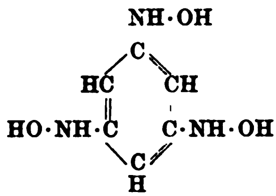
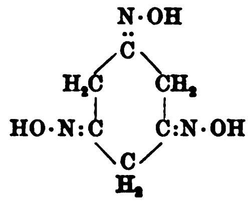
sind sie ihr entsprechend unter den heterocyclischen Verbindungen eingeordnet worden (vgl. § 38a). Es hätte aber zu weit geführt, auch in der sehr großen Zahl von Fällen, wo solche Derivate nicht bekannt sind, jedesmal in der Hauptabteilung III (heterocyclische Verbindungen) die Isoxim-Formel mit einem Hinweis auf das Oxim aufzuführen.

Bezüglich der Desmotropie:

$$>CH\cdot C(:N\cdot OH) \rightleftarrows >C:C(NH\cdot OH)-$$

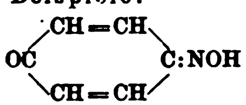
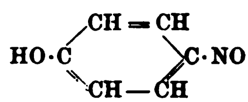
gelten die Bestimmungen von § 41. Beispiele:

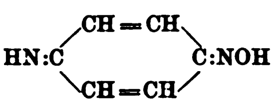
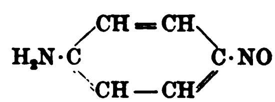
$CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$: Registrierort; Hinweis bei $CH_2:C(NH\cdot OH)\cdot CH_3$ kaum nötig.

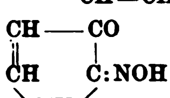
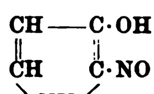
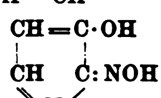
 : Registrierort,  : Hinweisort.

Eine in den Reaktionsverhältnissen sich andeutende C-Nitroso-Isonitroso-Desmotropie findet man indes bei cyclischen Verbindungen, die zugleich zur Oxo-enol- oder Imino-amino-Desmotropie befähigt sind (Nitrosophenolen, Nitrosoaminen). In diesen Fällen bildete für uns die Oxim-Formel stets den Registrierort, und es wurden die Bestimmungen von § 39 und § 41 außer Kraft gesetzt.

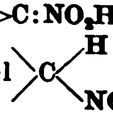
Beispiele:

 : Registrierort,  : Hinweisort;

 „ ,  „ ;

 : Registrierort,  und  : Hinweisorte.

§ 43. C-Nitro-Isonitro-Desmotropie. $[>CH\cdot NO_2 \rightleftarrows >C:NO_2H]$.

Der Registrierort wird immer durch die wahre Nitro-Formel  gegeben, der Hinweisort durch die Isonitro-Formel $>C = NO\cdot OH$.

§ 44. Nitrosamin-Isodiazo-Desmotropie $[-NH\cdot NO \rightleftarrows N:N\cdot OH]$ und Nitramin-Isonitramin-Nitrosohydroxylamin-Desmotropie $[-NH\cdot NO_2 \rightleftarrows N_2O\cdot OH]$.

Der Registrierort wird durch die Isodiazo- und die Isonitramin-Formel gegeben, der Hinweisort durch die Formeln mit wahrer Nitroso- und Nitro-Gruppe.

Beispiele:

Für Phenylnitrosamin ist $C_6H_5\cdot N:N\cdot OH$ (Hauptklasse 13) Registrierort, $C_6H_5\cdot NH\cdot NO$ (bei Anilin) Hinweisort.

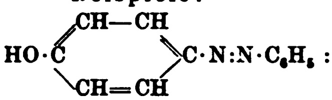
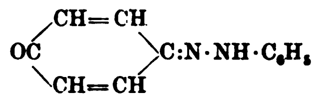
Für Methylnitramin ist $CH_3\cdot N_2O\cdot OH$ (Hauptklasse 15) Registrierort, $CH_3\cdot NH\cdot NO_2$ (bei Methylamin) Hinweisort.

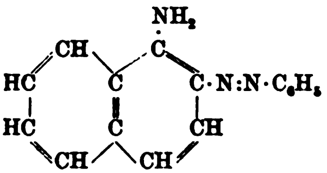
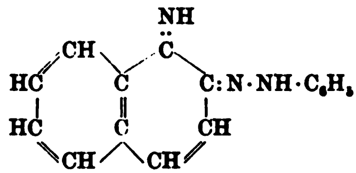
Für Phenylnitroso-hydroxylamin und für Diazobenzolsäure } ist $C_6H_5\cdot N_2O\cdot OH$ (Hauptklasse 15) Registrierort, $C_6H_5\cdot NH\cdot NO_2$ (bei Anilin) und $C_6H_5\cdot N(OH)\cdot NO$ (bei Phenylhydroxylamin) Hinweisort.

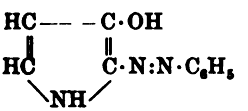
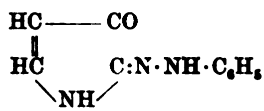
§ 45. Azo-Hydrazon-Desmotropie $\left[>\overset{H}{\dot{C}}\cdot N:N\cdot R \rightleftarrows\ >C:N\cdot NH\cdot R \right]$.

Läßt sich die fragliche Verbindung ohne Verletzung unserer Regeln über Oxo-enol-Desmotropie usw. (vgl. § 39 und § 41), die dieser Regel übergeordnet sein sollen, als beiderseits aromatische Oxy-Azo- (oder Amino-Azo-) Verbindung formulieren, so wird die Azoformel Registrierort.

Beispiele:

 : Registrierort,  : Hinweisort;

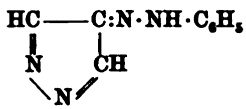
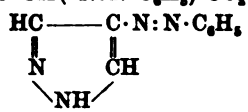
 „ ,  „ ;

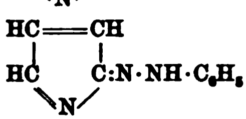
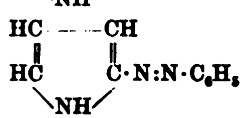
 „ ,  „ .

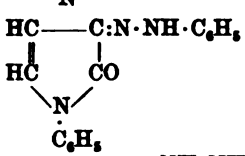
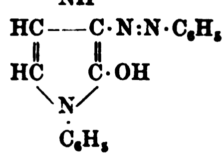
In allen Fällen, in denen dies nicht gelingt, bestimmt die Hydrazonformel den Registrierort. Nur wenn die Hydrazongruppe noch zur Umwandlung in Hydrazino befähigt ist, wird diese weitere Desmotropie nach den Regeln von § 41 behandelt.

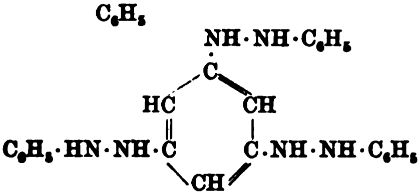
Beispiele:

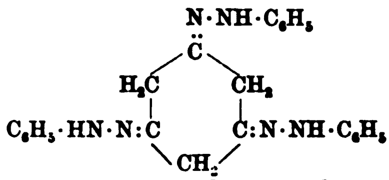
$CH_3\cdot CO\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$: Registrierort,
$CH_3\cdot CO\cdot CH(\cdot N:N\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$: Hinweisort;

 : Registrierort,  : Hinweisort

 „ ,  „ ;

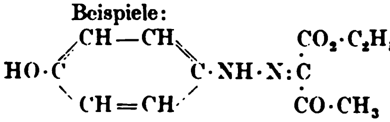
 „ ,  „ ;

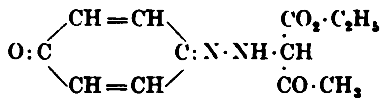
 : Registrierort,

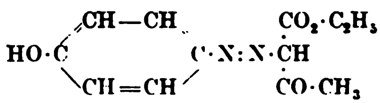

: Hinweisort.

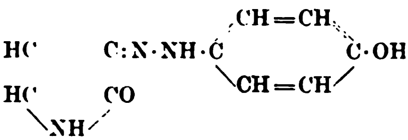
Können aus einer Verbindung **zwei verschiedene Hydrazon-Formeln** konstruiert werden, so wird diejenige bevorzugt, welche sich von einem **aromatischen Hydrazin** ableitet.

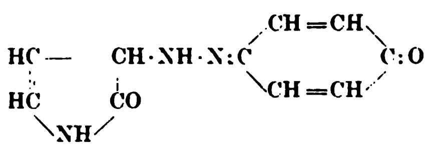
Beispiele:

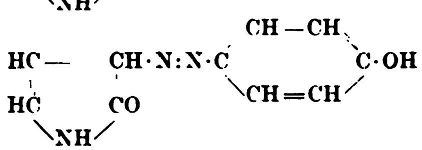

: Registrierort,


und


: Hinweisorte;


: Registrierort,

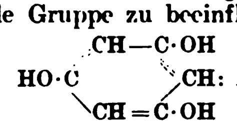

und

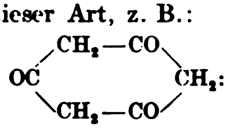

: Hinweisorte.

Anhang betreffs Konkurrenz mehrerer veränderlicher Gruppen.

§ 46. Die Regeln, die in den §§ 39—45 mitgeteilt wurden, genügen nicht immer, wenn **mehrere** veränderliche Gruppen im Molekül vorkommen.

Oft führt ihre Anwendung zwar auch in solchen Fällen zu einem eindeutigen Ergebnis. Dies trifft immer zu, wenn die Veränderung jeder einzelnen variablen Gruppe allein für sich vorgenommen werden kann, ohne unmittelbar eine andere variable Gruppe zu beeinflussen. Fälle dieser Art, z. B.:


: Registrierort,


: Hinweisort.

sind schon mehrfach in den Beispielen der vorhergehenden Paragraphen angeführt worden.

Aber es gibt viele andere Fälle, in denen man zu einem verschiedenen Ergebnis gelangt, je nachdem man die eine oder die andere der möglichen Veränderungen zuerst im Sinne unserer Regeln behandelt. Wir können z. B. die Formel:

$CH_3 \cdot C(NH_2):C(OH) \cdot CO_2H$ (Amino-oxy-crotonsäure)

nach § 39 in

$CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot CO_2H$ (Amino-oxo-buttersäure)

oder nach § 41 in

$CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ (Imino-oxy-buttersäure)

umformen.

Wollte man auch die Behandlung aller solcher Fälle gesetzmäßig festlegen, so hätte man Bestimmungen aufstellen müssen, durch welche allgemein geregelt wird, wie sich die einzelnen Desmotropie-Regeln einander über- bezw. unterordnen, wenn sie miteinander in Konflikt geraten. Der Versuch einer solchen Regelung zeigte, daß man befürchten mußte, zu systematischen Folgerungen zu gelangen, welche den praktisch vorliegenden Verhältnissen häufig schroff widersprechen.

Die Redaktion hat für diejenigen Fälle solcher Art, die ihr häufiger begegneten, — sie treten besonders zahlreich bei heterocyclischen Verbindungen auf — gewisse Gebräuche befolgt, welche die Zufälligkeiten der in der Original-Literatur benutzten Formulierung („Autoren-Formeln“) so weit unschädlich machen sollten, daß offenbar gleichartige Fälle nach Möglichkeit auch gleichartig für die Einordnung in das System des Handbuchs behandelt wurden.

Die Mitteilung dieser Gebräuche würde hier zu viel Raum beanspruchen und erscheint für den Benutzer auch nicht dringend nötig, da an denjenigen Stellen, welche naheliegenden Formulierungen entsprechen, meist Hinweise angebracht wurden, stets aber an der Stelle, welche der „Autoren-Formel“ zukommt, sofern diese nicht selbst den Registrierort darstellt.

Besondere Regeln für einige häufig auftretende Fälle, in denen Veränderlichkeit der Struktur bezw. Verschiedenheit der in der Literatur vertretenen Formulierungen zu Zweifeln über die Systemstelle Anlaß gibt.

(Farbstoffe der Di- und Triphenylmethan-Reihe, sowie Farbstoffe, die sich von heterocyclischen Stammkernen ableiten. — Halogenalkylate heterocyclischer Verbindungen und ihre Pseudobasen.)

§ 47. Die Behandlung der Bindungsveränderungen, welche bei einigen Farbstoffklassen in Betracht kommen, ist zum Teil schon durch die vorhergehenden Regeln entschieden (vgl. § 45 betreffs der Oxyazo- und Aminoazo-Körper).

Doch sind noch andere Bindungsveränderungen zu besprechen, die für wichtige Farbstoffklassen typisch sind und zum Teil nicht auf Wasserstoff-Platzwechsel (Desmotropie im engeren Sinne) beruhen. Man denke z. B. an das Parafuchsin. Es ist ein Salz, dem man die Formel:

$(H_2N \cdot C_6H_4)_2C:C_6H_4:NH_2Cl$, entsprechend einer Ammoniumbase:

$(H_2N \cdot C_6H_4)_2C:C_6H_4:NH_2 \cdot OH$,

zuschreibt, während die wirklich isolierte freie Verbindung die Struktur:

$(H_2N \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$

besitzt, also eine „Pseudobase“ (Carbinolamin) ist, die aus der Ammoniumbase durch Hydroxyl-Platzwechsel hervorgeht.

Die Befolgung der Regel § 38c, nach welcher freie Verbindungen und Salze an einem Orte behandelt werden, auch wenn sie in ihrer Konstitution einander nicht entsprechen, erschien in den durch dieses Beispiel charakterisierten Fällen besonders notwendig. Das Material über Bildungsweisen und Umsetzungen macht hier eine Trennung in zwei (bezw. mehrere), an verschiedene

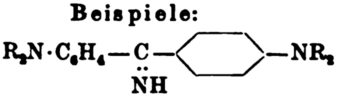
Orte zu bringende Artikel fast unmöglich. Denn man kann häufig gar nicht aus den Angaben entnehmen, welcher Konstitutionsform die zu registrierende Erscheinung direkt entspricht, und würde daher bei dem Versuche einer solchen Trennung fortwährend in Zweifel geraten. Selbst wenn eine einigermaßen einwandfreie Sonderung endlich gelingen sollte, würde man damit dem Benutzer nur Schwierigkeiten bereiten; müßte er doch nun z. B. die Bildungsweisen und Umsetzungen, die bei Gegenwart von Alkali verlaufen, an der einen, diejenigen in saurer Lösung an einer anderen Stelle suchen.

Es war also die Auswahl zu treffen, ob der Registrierort der freien (nicht chinoiden) Verbindung oder dem (chinoiden) Salz angepaßt werden soll.

Ähnlich wie bei den Farbstoffen der Di- und Triphenylmethan-Reihe liegen die Verhältnisse bei Farbkörpern der Pyran-Reihe. Auch diejenigen der Azin-Reihe konnten mit den vorgenannten Klassen gleichartig im Sinne der folgenden Regel behandelt werden:

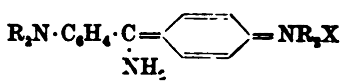
A. Der Registrierort wird bei Farbstoffen der Di- und Triphenylmethan-Reihe, der Pyran-Reihe und der Azin-Reihe durch diejenigen Formeln der freien Verbindungen bestimmt, welche die bezüglich ihrer inneren Bindungsverhältnisse veränderlichen Sechskohlenstoffringe in benzoidem (nicht chinoidem) Zustand darstellen.

Beispiele:

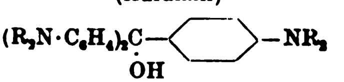


(Auramin)

: Registrierort,

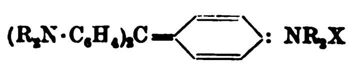


: Hinweisort;

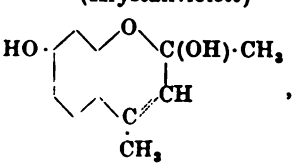


(Krystallviolett)

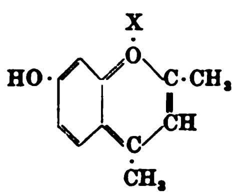
„



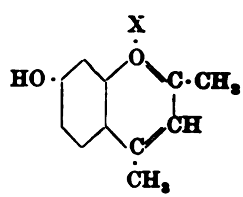
„ ;



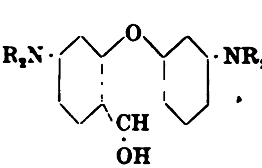
, Registrierort für die Salze:



bezw.

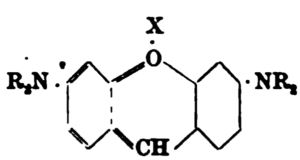


;

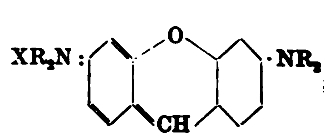


(Pyronin)

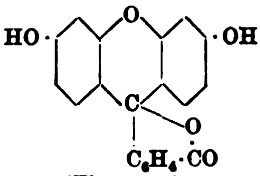
, Registrierort für die Salze:



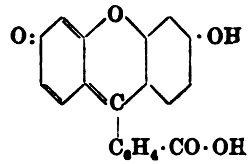
bezw.

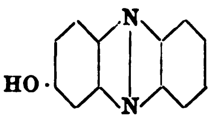


;

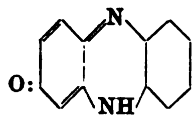

(Fluorescein)

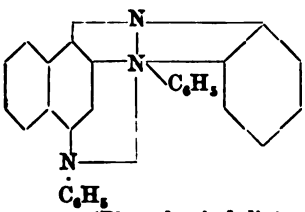
: Registrierort,


: Hinweisort;

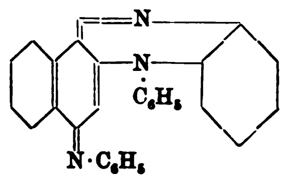

(Eurhodol)

„ ,


„ ;


(Phenylrosindulin)

„ ,


„ .

Bei dem letzten Beispiel wird der Registrierort durch eine Formel bestimmt, für deren Einordnung die Ableitung als inneres Anhydrid einer Amino-ammoniumbase

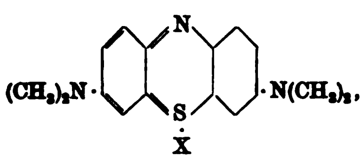
$C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_5 \overset{-N-}{\underset{-N-}{\dot{}}} C_6H_4$ maßgebend ist. Das Phenylrosindulin erscheint also gemäß

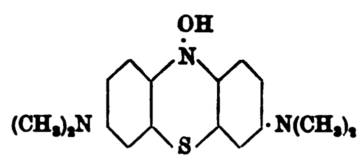
HO C₆H₅ → $HO \; C_6H_5$

§ 30 unter den Ammoniumverbindungen, die sich an Anilino-naphthophenazin

$C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_5 \overset{-N-}{\underset{-N-}{\dot{}}} C_6H_4$ anschließen.

Für die Farbstoffe der Oxazin- und Thiazin-Gruppe hätte die Behandlung im Sinne der Regel A zur Konstruktion von nichtchinoiden Formeln geführt, deren Berechtigung recht fraglich erscheint. Für die Pseudobase des Methylenblaus (Formel I, s. u.) hätte man z. B. die Formel II einer N-Oxy-Verbindung wählen müssen:

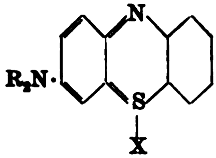
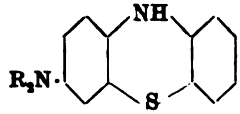
I. 

II. 

Es wurde vorgezogen, hier folgende Regel zur Richtschnur zu nehmen:

B. Die Farbstoffe der Oxazin- und Thiazingruppe werden als Oxydationsprodukte ihrer Leukoverbindungen gebracht.

Beispiel:


bei


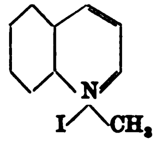
§ 48. Im engen Zusammenhang mit dem Fall der Farbstoff-Basen und Salze stehen die Verhältnisse bei den Halogenalkylaten der Verbindungen mit heterocyclisch gebundenem Stickstoff und den ihnen entsprechenden „Pseudobasen". Es empfahl sich auch hier, die Basen und Salze — obwohl ihre Konstitution fraglos verschiedenartig ist — an einer Stelle zusammen zu behandeln.

Den Registrierort ließen wir durch die Formel der quartären Ammonium-Verbindungen bestimmen.

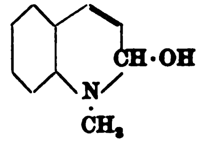
Beispiele:

Registrierort: . Hinweisort:

Chinolin-Halogenalkylate

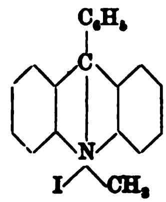


,

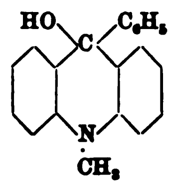


;

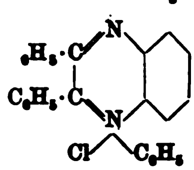
Phenylacridin-Halogenalkylate



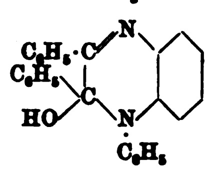
,



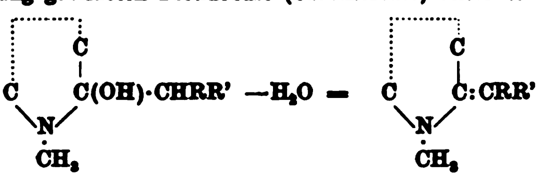
Stilbazonium-Verbindungen



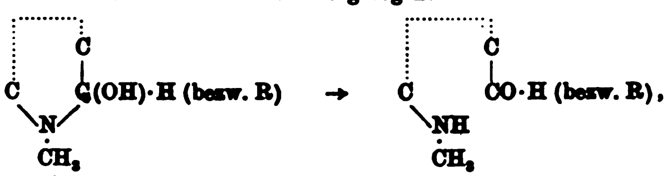
,



Befindet sich orthoständig zum Stickstoffatom eine Seitenkette —CHRR', so kann bei der Einwirkung von Alkali auf das Halogenalkylat auch weitere Veränderung der durch Hydroxyl-Wanderung gebildeten Pseudobase (Carbinolbase) unter Wasserabspaltung:



zu einem Alkyliden-cyclamin erfolgen, das bei der Behandlung mit Säuren die quartäre Ammoniumverbindung zurückliefert. Ferner wird in manchen Fällen Aufspaltung der Carbinolbase zu einem Oxo-amin in Betracht gezogen:



das ebenfalls mit Säuren die quartäre Ammoniumverbindung wieder erzeugt.

In den Fällen, bei denen das experimentelle Material auf das Vorliegen derartiger Beziehungen hinweist, wurde die quartäre Ammoniumverbindung zum Registrierort auch für die Produkte solcher weiteren, durch Säurewirkung wieder umkehrbaren Umformungen gewählt.

ERSTE ABTEILUNG.

ACYCLISCHE VERBINDUNGEN

(VERBINDUNGEN DER FETTREIHE).

I. Kohlenwasserstoffe.

Nomenklatur der acyclischen Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoff-Radikale.

Die gesättigten Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} bezeichnet man, weil in ihren Molekülen die Aufnahmefähigkeit des Kohlenstoff-Skeletts für Wasserstoff bis zur äußersten Grenze ausgenutzt ist, als Grenzkohlenwasserstoffe oder im Hinblick auf die ihnen eigene Trägheit des chemischen Verhaltens als Paraffine (von parum affinis). In den rationellen Namen, welche für die einzelnen Glieder der Reihe gebildet werden, benutzt man die Endung „*an*" als Charakteristikum des gesättigten Zustands (vgl. dazu A. W. HOFMANN, *J.* **1865**, 413 Anm.). Hieraus in Verbindung mit dem Gebrauch, die einwertigen Radikale der Grenzkohlenwasserstoffe „Alkyle" zu nennen (vgl. unten), ergibt sich als rationelle Klassenbenennung der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} die Bezeichnung „*Alkane*".

Für die ersten vier Alkane wird die Endung „an" den Trivial-Stämmen „meth", „äth", „prop", „but" angehängt, für die höheren den (meist dem Griechischen entnommenen) Stämmen von Zahlwörtern[1]).

Die folgende Liste enthält die gebräuchlichsten Namen:

CH_4:	Methan	$C_{15}H_{32}$:	Pentadecan
C_2H_6:	Äthan	$C_{16}H_{34}$:	Hexadecan
C_3H_8:	Propan	$C_{17}H_{36}$:	Heptadecan
C_4H_{10}:	Butan	$C_{18}H_{38}$:	Octadecan
C_5H_{12}:	Pentan	$C_{19}H_{40}$:	Nonadecan
C_6H_{14}:	Hexan	$C_{20}H_{42}$:	Eikosan
C_7H_{16}:	Heptan	$C_{21}H_{44}$:	Heneikosan
C_8H_{18}:	Octan	$C_{22}H_{46}$:	Dokosan
C_9H_{20}:	Nonan	$C_{23}H_{48}$:	Trikosan
$C_{10}H_{22}$:	Decan	⋮	
$C_{11}H_{24}$:	Undecan	$C_{29}H_{60}$:	Nonakosan
$C_{12}H_{26}$:	Dodecan	$C_{30}H_{62}$:	Triakontan
$C_{13}H_{28}$:	Tridecan	⋮	
$C_{14}H_{30}$:	Tetradecan	$C_{60}H_{122}$:	Hexakontan

Nach den Bestimmungen eines internationalen Nomenklatur-Kongresses, der in Genf 1892 tagte (vgl. darüber den Bericht von TIEMANN, *B.* **26**, 1595), sollen die obigen Bezeichnungen, soweit es sich um die Benennung des einzelnen chemischen Individuums handelt, auf die Alkane mit normaler (d. h. unverzweigter) Kohlenstoffkette beschränkt bleiben. Als Sammelnamen werden sie allgemein für die Zusammenfassung der isomeren Kohlenwasserstoffe gebraucht (z. B. „Hexane" für alle Kohlenwasserstoffe C_6H_{14}).

Die einzelnen Kohlenwasserstoffe mit verzweigten Ketten werden dagegen nach den Beschlüssen dieses Kongresses als Substitutionsprodukte der normal konstituierten Kohlenwasserstoffe betrachtet. Man bezieht ihre „Genfer Namen" auf die längste normale Kette, die man in ihrer Formel auffinden kann, indem man die Bezeichnung der „Seiten-

[1]) In der Anwendung griechischer Zahlwörter ist man leider nicht konsequent geblieben, wie die aus dem Lateinischen abgeleiteten Namen „Nonan", „Undecan", „Nonadecan" zeigen. Diese Namen bezw. die davon abgeleiteten Bezeichnungen (z. B. Undecylensäure) sind indessen so eingebürgert, daß ihr Ersatz durch die an das Griechische sich anschließenden Namen „Ennean", „Hendekan", „Enneadekan" gegenwärtig nicht mehr empfehlenswert erscheint.

ketten" gemäß der unten (S. 52—53) zu besprechenden Nomenklatur der einwertigen gesättigten Radikale hinzufügt, z. B.:

$$\begin{array}{l} CH_3-CH-CH_3 \\ \quad\;\; \vdots \\ \quad\; CH_3 \end{array} : \text{Methyl-propan,} \qquad \begin{array}{c} CH_3-C-CH_3 \\ \diagup\;\diagdown \\ H_3C \quad CH_3 \end{array} : \text{Dimethyl-propan,}$$

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\;\; \vdots \\ \qquad\qquad\qquad\quad\; CH\cdot CH_3 \end{array} : \text{Äthyl-heptan.}$$

Zur deutlichen Unterscheidung der Isomeren ist nun die Bezeichnung der Stellen notwendig, an welchen die Substitution erfolgt. Die hierauf bezüglichen Kongreßbeschlüsse lauten wie folgt:

„Die Stellung der Seitenketten wird durch Ziffern bestimmt, die angeben, an welchem Kohlenstoffatom der Hauptkette die Seitenketten haften. Die Numerierung beginnt an dem Ende der Hauptkette, das einer Seitenkette am nächsten steht. Sind die beiden äußersten Seitenketten symmetrisch gestellt, so bestimmt die einfachere unter ihnen die Wahl."

$$\overset{(1)}{C}H_3\cdot\overset{(2)}{C}H_2\!\!\begin{array}{c}\\ CH_3\end{array}\!\!>\overset{(3)}{C}H\cdot\overset{(4)}{C}H_2\cdot\overset{(5)}{C}H_2\cdot\overset{(6)}{C}H_3 : \text{3-Methyl-hexan,}$$

$$\overset{(1)}{C}H_3\cdot\overset{(2)}{C}H_2\!\!\begin{array}{c}\\ CH_3\end{array}\!\!>\overset{(3)}{C}H\cdot\overset{(4)}{C}H<\begin{array}{l}\overset{(5)}{C}H_2\cdot\overset{(6)}{C}H_3\\ CH_2\cdot CH_3\end{array} : \text{3-Methyl-4-äthyl-hexan.}$$

„Die Kohlenstoffatome einer Seitenkette werden durch die gleiche Zahl bezeichnet wie das Kohlenstoffatom der Hauptkette, an welches die Seitenkette angefügt ist. Sie erhalten einen Index, welcher ihre Stellung innerhalb der Seitenkette bestimmt, wobei man von der Verzweigungsstelle ausgeht."

$$\begin{array}{l} \begin{array}{l}\overset{(1)}{C}H_3\\ CH_3\end{array}\!>\overset{(2)}{C}H\cdot\overset{(3)}{C}H_2\cdot\overset{(4)}{C}H_2\cdot\overset{(5)}{C}H\cdot\overset{(6)}{C}H_2\cdot\overset{(7)}{C}H_2\cdot\overset{(8)}{C}H_2\cdot\overset{(9)}{C}H_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\;\; \vdots \\ \qquad\qquad\qquad\qquad CH\cdot CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\;\; \vdots \\ \qquad\qquad\qquad\qquad CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\;\; \vdots \\ \qquad\qquad\qquad\qquad CH_3 \end{array} : \text{2-Methyl-}5^1\text{-metho-5-propyl-nonan.}$$

„Sind zwei Seitenketten an das gleiche Kohlenstoffatom gebunden, so wird die einfachere zuerst ausgesprochen, und ihre Indices werden akzentuiert."

$$\begin{array}{c} \overset{(1)}{C}H_3\cdot\overset{(2)}{C}H_2\cdot\overset{(3)}{C}H_2\cdot\overset{(4)}{C}\cdot\overset{(5)}{C}H_2\cdot\overset{(6)}{C}H_2\cdot\overset{(7)}{C}H_3 \\ \diagup\;\diagdown \\ (4^{1'})\,H_2C \qquad CH_2\,(4^1) \\ \vdots \qquad\qquad \vdots \\ (4^{2'})\,H_3C \qquad CH_2\,(4^2) \\ \qquad\qquad\quad \vdots \\ \qquad\qquad\quad CH_3\,(4^3) \end{array} : \text{4-Äthyl-4-propyl-heptan.}$$

Diese Numerierung der Kohlenwasserstoffe soll für alle ihre Substitutionsprodukt beibehalten werden, z. B.:

$CH_2Cl\cdot CH_2Cl$: 1.2-Dichlor-äthan, $CH_3\cdot CHCl_2$: 1.1-Dichlor-äthan,

$$\begin{array}{l}CH_3\\ CH_3\end{array}\!>CCl\cdot CH_2\cdot CH_3 : \text{2-Chlor-2-methyl-butan.}$$

Eine strenge Berücksichtigung dieser Bezifferungsregeln hat sich in der Zeitschriften- und Lehrbuch-Literatur nicht eingestellt. Auch bevorzugen viele Autoren die Stellungsangabe in offenen Ketten durch die kleinen Buchstaben des griechischen Alphabets (vgl. dazu: BAEYER, *B.* 17, 960; M. M. RICHTER, *B.* 29, 601), z. B. β-Chlor-β-methyl-butan, statt wie oben 2-Chlor-2-methyl-butan; hierbei charakterisiert man zuweilen die endständigen Kohlenstoffatome durch den letzten Buchstaben ω (BAEYER).

Außer nach den Genfer Bestimmungen können zweckmäßige rationelle Namen auch nach anderen Prinzipien gebildet werden. So ergeben sich für viele Kohlenwasserstoffe mit verzweigten Ketten sehr übersichtliche Namen auf Grund ihrer Beziehung zum ersten Gliede der Reihe, z. B.:

$$\begin{array}{l}CH_3\\ CH_3\end{array}\!>C<\begin{array}{l}CH_3\\ CH_3\end{array} : \text{Tetramethyl-methan;} \quad \begin{array}{l}C_2H_5\\ C_2H_5\end{array}\!>CH\cdot CH_3 : \text{Methyl-diäthyl-methan.}$$

Auch kann es bei symmetrisch konstituierten Kohlenwasserstoffen mit verzweigter Kett zweckmäßig sein, den Namen auf die Auffassung des Kohlenwasserstoffs als Verbindung zweier gleichartiger Radikale zu gründen, z. B.:

$$\begin{array}{l}CH_3\\ CH_3\end{array}\!>CH\cdot CH<\begin{array}{l}CH_3\\ CH_3\end{array} : \text{Diisopropyl.}$$

Für die Benennung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe wird nach den Bestimmungen des Genfer Kongresses

die doppelte Kohlenstoff-Bindung durch die Endung *en*,
die dreifache Kohlenstoff-Bindung durch die Endung *in*

charakterisiert. Diese Endungen ersetzen die Endung „an" der gesättigten Kohlenwasserstoffe; aus Äthan wird also für $CH_2:CH_2$ „Äthen" und für $CH⋮CH$ „Äthin".

Das Vorkommen mehrerer Doppelbindungen bezeichnet man durch die Endungen „dien", „trien", tetraen" usw., das Vorkommen mehrerer dreifacher Bindungen durch die Endungen „diin", „triin", „tetrain" usw. Zwischen diese mit Konsonanten beginnenden Endungen und den mit einem Konsonanten endigenden Stamm, an den sie anzuhängen sind, schaltet man des Wohlklangs wegen meist ein „a" ein; z. B. Butadien (statt Butdien), Hexatriin (statt Hextriin).

Kommen doppelte und dreifache Bindungen zugleich vor, so werden die Endungen „en" und „in" miteinander kombiniert, wobei „en" vor „in" gestellt wird (-enin, -dienin, -endiin usw.).

Hiernach ergeben sich die Klassenbezeichnungen:

„*Alkene*" für die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} mit einer Doppelbindung,
„*Alkine*" für die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} mit einer dreifachen Bindung,
„*Alkadiene*" für die Kohlenwasserstoffe mit zwei Doppelbindungen,
„*Alkenine*", „*Alkadiine*" usw.

Die Namen, welche sich durch Kombination der oben erläuterten Endungen mit den Stämmen „Äth, Prop, But" und den Zahlwörter-Stämmen für die einzelnen Individuen ergeben, bleiben auf Kohlenwasserstoffe mit unverzweigter Kohlenstoffkette beschränkt. In ihnen beziffert man die einzelnen Kettenglieder wieder mit arabischen Ziffern und beginnt die Zählung an demjenigen Ende der Kette, welches einer mehrfachen Bindung am nächsten steht; wird hierdurch noch nicht entschieden, so bestimmt die dreifache Bindung vor der Doppelbindung den Anfangspunkt der Bezifferung. Man gibt den Ort der mehrfachen Bindung durch die Ziffer an, welcher dem ersten an ihr beteiligten Kohlenstoffatom entspricht, und setzt diese Ziffer zweckmäßig eingeklammert hinter die zugehörige Endung. Beispiele:

$CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_3$	: Buten-(1)
$CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_3$	: Buten-(2)
$CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_3$	: Penten-(2)
$CH⋮C\cdot CH:CH_2$	: Buten-(3)-in-(1)
$CH⋮C\cdot CH_2\cdot C⋮CH$	: Pentadiin-(1.4)
$CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C⋮C\cdot CH_3$	: Hexen-(1)-in-(4)
$CH⋮C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$	: Hexen-(5)-in-(1).

Diese Bestimmungen haben sich im Gebrauch der neueren Literatur recht weite Verbreitung errungen. Weniger allgemein wird die Regel des Genfer Kongresses befolgt, wonach bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit verzweigter Kohlenstoffkette der Anfangspunkt der Bezifferung ebenso gewählt werden soll, wie für den gesättigten Kohlenwasserstoff mit gleichem Kohlenstoffskelett, z. B.:

$$\frac{CH_3}{CH_3}\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2 \ : \ \text{2-Methyl-penten-(4).}$$

Auch für die ungesättigten Kohlenwasserstoffe wird von vielen Autoren die Bezifferung durch griechische Buchstaben derjenigen mit arabischen Ziffern vorgezogen.

In der älteren Literatur hat man für die ungesättigten, zur Reihe C_nH_{2n} gehörigen Kohlenwasserstoffe meist die Endung -ylen benutzt und demgemäß den Kohlenwasserstoff C_2H_4 Äthylen, C_3H_6 Propylen, C_4H_8 Butylen usw. genannt. Die gesamte Reihe faßte man dementsprechend in dem Gruppennamen Alkylene zusammen. Eine der am frühesten bekannt gewordenen Eigenschaften der Alkylene ist ihr Vermögen, mit Chlor und Brom zu Verbindungen zusammenzutreten, welche in den niederen Reihen ölige Flüssigkeiten darstellen. Wegen dieser Eigenschaft nannte man das Äthylen das ölbildende Gas (gas oléfiant), und auch die ganze Reihe wurde häufig mit der Bezeichnung Ölbildner oder Olefine belegt.

Diese Bezeichnungen sind auch nach der Tagung des Genfer Nomenklaturkongresses in Anwendung geblieben, ebenso wie der althergebrachte Namen „Acetylen" für den einfachsten Kohlenwasserstoff $CH⋮CH$ mit dreifacher Kohlenstoffbindung.

Es ist häufig sehr zweckmäßig, die Namen der Homologen auf diese Namen der einfachsten Glieder zurückzuführen, z. B.:

$CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_3$	: symm. Dimethyl-äthylen,
$(CH_3)_2C:CH_2$	: unsymm. Dimethyl-äthylen,
$(CH_3)_2C:CH\cdot CH_3$	: Trimethyl-äthylen,
$CH_3\cdot C⋮C\cdot C_2H_5$	: Methyl-äthyl-acetylen.

Für symmetrisch konstituierte Kohlenwasserstoffe mit mehreren ungesättigten Stellen empfiehlt sich zur Namengebung zuweilen die Auffassung als Verbindung zweier ungesättigter Radikale (vgl. S. 50), z. B.:

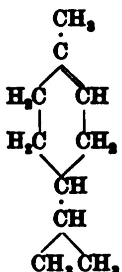
$CH_2{:}CH{\cdot}CH{:}CH_2$: Divinyl,
$CH_2{:}CH{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CH{:}CH_2$: Diallyl,
$CH{⋮}C{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}C{⋮}CH$: Dipropargyl.

Außerdem sind für manche häufig bearbeitete oder mit Naturstoffen in Beziehung stehende Kohlenwasserstoffe „Trivialnamen" in Gebrauch, wie Allylen für $CH_3{\cdot}C{⋮}CH$, Allen für $CH_2{:}C{:}CH_2$, Erythren für $CH_2{:}CH{\cdot}CH{:}CH_2$, Isopren für $CH_2{:}C(CH_3){\cdot}CH{:}CH_2$, Myrcen usw.

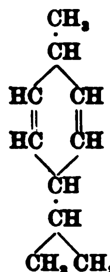
Eine Ortsbezeichnung der mehrfachen Bindung, die zwar für die acyclischen ungesättigten Kohlenwasserstoffe keine besonderen Vorteile bietet, in anderen Körpergruppen — namentlich in Verbindung mit Trivialnamen — sich aber häufig bequem erweist, sei hier gleich erwähnt. Sie besteht darin, daß man die großen griechischen Buchstaben:

Δ zur Bezeichnung der Doppelbindung (Baeyer, *A.* 245, 112; 251, 268),
T zur Bezeichnung der dreifachen Bindung (Borsche, *A.* 377, 74 Anm.)

vor den Namen setzt und zur Bezeichnung des Orts der mehrfachen Bindung mit Ziffern oder kleinen griechischen Buchstaben als Indices versieht, z. B.:

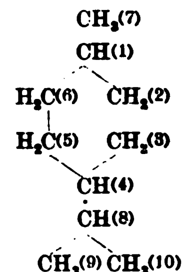


$Δ^1$-Menthen



$Δ^{2,5}$-Menthadien

abgeleitet von:



Menthan

Bei den Kohlenwasserstoffen mit Doppelbindungen treten Stereoisomerie-Möglichkeiten der folgenden Art:

```
a—c—b          a—c—b
  ‖      und     ‖
a—c—b          b—c—a
```

auf; man unterscheidet die Stereoisomeren als *cis*- und *trans*-Formen, je nachdem die ähnlichen Gruppen sich auf derselben Seite des doppelt gebundenen Kohlenstoffatompaares oder auf verschiedenen Seiten befinden, z. B.:

```
CH₃—C—H           CH₃—C—H
    ‖                 ‖
CH₃—C—H            H—C—CH₃
```

cis-Dimethyl-äthylen — trans-Dimethyl-äthylen.

Benennungen der Radikale. Die einwertigen Radikale, welche man sich aus den Grenzkohlenwasserstoffen durch Fortnahme eines Wasserstoffatoms entstehend denken kann, werden durch die Endung „*yl*", die an Stelle von „an" tritt, charakterisiert. Das Radikal CH_3 heißt also Methyl, C_2H_5 Äthyl, C_3H_7 Propyl usw. Als allgemeine Bezeichnung dieser Reste benutzt man den Ausdruck „*Alkyl*", um ihre Beziehungen zu der aus dem gewöhnlichen Alkohol und seinen Homologen bestehenden Reihe von Alkoholen auszudrücken.

Dieser von J. Wislicenus eingeführten Bezeichnung gibt man zuweilen eine erweiterte Bedeutung, indem man alle einwertigen Kohlenwasserstoffreste als „Alkyle" zusammenfaßt; die einwertigen acyclischen Kohlenwasserstoffreste werden dann als „*Alphyle*" von den Kohlenwasserstoffen anderer Reihen unterschieden (vgl. Vorländer, *J. pr.* [2] 59, 247). Hierbei stützt man sich darauf, daß man seit langer Zeit gewohnt ist, das gesamte Gebiet der acyclischen Verbindungen als Chemie der Fettreihe oder der aliphatischen Verbindungen zusammenzufassen, weil die Fette (ἄλειφαρ = Fett) ihm angehören.

Je nachdem das Kohlenstoffatom, an welchem die freie Valenz des Radikals gedacht wird, mit einem, zwei oder drei anderen Kohlenstoffatomen verbunden ist, unterscheidet man primäre, sekundäre und tertiäre Radikale, z. B.:

$$CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2- \quad \text{und} \quad {}^{CH_3}_{CH_3}{>}CH\cdot CH_2- \;:\; \text{primäre Radikale,}$$

$$CH_3\cdot CH_2\cdot \underset{|}{CH}\cdot CH_3 \;:\; \text{sekundäres Radikal,}$$

$${}^{CH_3}_{CH_3}{>}\underset{|}{C}\cdot CH_3 \;:\; \text{tertiäres Radikal.}$$

Zu den primären Radikalen rechnet man auch das einfachste Radikal CH_3- (Methyl), das nur ein C-Atom enthält.

Nach den Bestimmungen des Genfer Kongresses sollen die Benennungen Propyl, Butyl, Pentyl usw. auf die primären Radikale mit normaler Kohlenstoffkette beschränkt bleiben. Die Radikale, welche nicht primär und nicht normal sind, werden als Substitutionsprodukte der normalprimären Radikale benannt, wobei man für die substituierenden Radikale („Radikale zweiten Grades") statt der Endung „yl" die Endung „o" (abgekürzt aus ylo) benutzt, z. B.:

$${}^{CH_3}_{CH_3}{>}CH- \;:\; \text{Methoäthyl,} \qquad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}{>}C- \;:\; \text{Dimethoäthyl.}$$

Solche streng rationellen Radikal-Bezeichnungen, die aus zwei oder mehr einzelnen Radikal-Bezeichnungen zusammengesetzt sind, haben sich wenig eingebürgert. Man bevorzugt vielmehr für diejenigen Radikale, von denen häufig zu reden ist, kurze Spezial-Bezeichnungen. Die folgende Liste enthält für die wichtigsten Alkyle von der dritten Kohlenstoffreihe aufwärts die gebräuchlichen Bezeichnungen:

$CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2-$	: n-Propyl (Normalpropyl oder schlechthin Propyl)	(C_3H_7)
$(CH_3)_2CH-$	: Isopropyl	(„)
$CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2-$	: n-Butyl (oder schlechthin Butyl)	(C_4H_9)
$(CH_3)_2CH\cdot CH_2-$	: Isobutyl	(„)
${}^{CH_3\cdot CH_2}_{CH_3}{>}CH-$	: sek.-Butyl	(„)
$(CH_3)_3{\equiv}C-$	: tert.-Butyl	(„)
$CH_3\cdot [CH_2]_3\cdot CH_2-$	: n-Amyl	(C_5H_{11})
$(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2-$	: Isoamyl	(„)
$(CH_3\cdot CH_2)(CH_3)(CH_3){\equiv}C-$	: tert.-Amyl	(„)
$CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot CH_2-$	: Önanthyl	(C_7H_{15})
$CH_3\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_2-$	: Cetyl	$(C_{16}H_{33})$

Für einwertige Radikale ungesättigter Kohlenwasserstoffe wird nach den Genfer Beschlüssen die Endung „yl" dem vollständigen Namen des Kohlenwasserstoffs angehängt. Es bedeutet also

die Endung *„enyl"* die Gegenwart einer Doppelbindung
„ „ *„inyl"* „ „ „ dreifachen Bindung
„ „ *„dienyl"* „ „ zweier Doppelbindungen
usw.

Gebräuchlich und empfehlenswert sind die folgenden Bezeichnungen häufig vorkommender Radikale, die sich teils auf obiges Prinzip stützen, teils aus Trivialnamen nahestehender Verbindungen abgeleitet sind:

$CH_2{:}CH-$	: Vinyl
$CH{\vdots}C-$	: Äthinyl oder Acetylenyl
$CH_3\cdot CH{:}CH-$	: Propenyl (vgl. dazu KLAGES, *B.* 35, 2247)
$CH_2{:}CH\cdot CH_2-$	: Allyl
${}^{CH_3}_{CH_2}{>}C-$	: Isopropenyl
$CH{\vdots}C\cdot CH_2-$	Propargyl
$CH_3\cdot CH_2\cdot CH{:}CH-$	: Butenyl
$CH_3\cdot CH{:}CH\cdot CH_2-$	: Crotyl
$CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot CH_2-$	: Allylomethyl

Für zweiwertige Radikale sind drei Fälle bezüglich der gegenseitigen Stellung der freien Valenzen zu unterscheiden:

a) sie befinden sich an einem und demselben Kohlenstoffatom *(geminal,* abgekürzt: *gem.),* z. B.: $CH_3\cdot CH{<}$;

b) sie befinden sich an zwei einander benachbarten Kohlenstoffatomen *(vicinal,* abgekürzt: *vic.),* z. B.: $CH_3 \cdot \overset{|}{C}H \cdot \overset{|}{C}H_2$;

c) sie befinden sich an zwei nicht direkt miteinander verbundenen Kohlenstoffatomen *(disjunkt,* abgekürzt: *disj.),* z. B.: $—CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2—$

Man pflegt für Fall a die Endung *„yliden"*, für b die Endung *„ylen"* zu benutzen. Das einfachste zweiwertige Radikal $CH_2<$ bezeichnet man, obwohl es unter a fällt, als Methylen[1]), weil diese Bezeichnung einfacher als Methyliden ist, und in der Einkohlenstoff-Reihe eine Unterscheidung von a und b nicht in Betracht kommt. Für die Zweikohlenstoff-Reihe ergibt sich die Unterscheidung zwischen Äthyliden $CH_3 \cdot CH<$ und Äthylen $—CH_2 \cdot CH_2—$. Die Radikale der Gattung c stellen, wenn die freien Valenzen an den Enden einer normalen Kohlenstoffkette sich befinden, Ketten von Methylen-Radikalen dar und werden daher als Trimethylen, Tetramethylen usw. bezeichnet.

Gebräuchliche und empfehlenswerte Bezeichnungen zweiwertiger Radikale:

1. Gesättigte:

$CH_2<$	:	Methylen
$CH_3 \cdot CH<$	:	Äthyliden
$—CH_2 \cdot CH_2—$	:	Äthylen
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH<$	:	Propyliden
$(CH_3)_2C<$	:	Isopropyliden
$CH_3 \cdot \underset{|}{C}H \cdot \underset{|}{C}H_2$	:	Propylen
$—CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2—$	:	Trimethylen
$(CH_3)_2CH—CH<$	:	Isobutyliden
$(CH_3)_2\underset{|}{C}—\underset{|}{C}H_2$	:	Isobutylen
$—CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2—$	:	Tetramethylen

2. Ungesättigte:

$CH_2:C<$	:	Vinyliden
$—CH:CH—$	:	Vinylen
$CH_2:CH \cdot CH<$	:	Allyliden

Für das einfachste dreiwertige Radikal $CH\leqslant$ benutzt man die Bezeichnung Methenyl (zuweilen auch Methin). Vielfach werden auch für seine Homologen $CH_3 \cdot C\leqslant$, $C_2H_5 \cdot C\leqslant$ usw. Bezeichnungen wie Äthenyl, Propenyl usw. benutzt, welche aber mit den Genfer Bezeichnungen für einwertige ungesättigte Radikale (vgl. S. 53) kollidieren und daher vermieden werden sollten.

A. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}

(Alkane, Grenzkohlenwasserstoffe oder Paraffine).

Anzahl der Isomeren: vgl. CAYLEY, *B.* 8, 1056; SCHIFF, *B.* 8, 1542; F. HERMANN, *B.* 13, 792; LOSANITSCH, *B.* 30, 1917, 3059; HERRMANN, *B.* 30, 2423; 31, 91; GOLDBERG, *Ch. Z.* 22, 395.

Vorkommen und pyrogene Bildung von Grenzkohlenwasserstoff-Gemischen. Die Grenzkohlenwasserstoffe sind wichtig als Komponenten der natürlichen Erdöle und vieler Produkte, die durch Zersetzungen in höherer Temperatur entstehen, so des technischen Paraffins, das durch trockne Destillation der Braunkohle usw. bereitet wird. In diesen Produkten — Näheres über Paraffin s. Syst. No. 10, über Erdöl und Erdwachs Syst. No. 4723 — liegen Kohlenwasserstoff-Gemische vor, die außer den Grenzkohlenwasserstoffen zum Teil auch ungesättigte acyclische Kohlenwasserstoffe, sowie cyclische Kohlenwasserstoffe enthalten.

Über Grenzkohlenwasserstoffe aus Erdöl (Petroleum) vgl. z. B.: CAHOURS, PELOUZE, *A. ch.* [4] 1, 5; WARREN, *Z.* 1865. 668; *J.* 1865, 516; 1868, 330; WARREN, STORER, *Z.* 1868, 231; LEFEVRE, *Z.* 1869, 185; MABERY, HUDSON, *Am.* 19, 243; MABERY, *Am.* 19, 419.

Grenzkohlenwasserstoffe aus den Destillationsprodukten der Bogheadkohle: WILLIAMS, *A.* 102, 126; 108, 384; 125, 106; 126, 103; aus Cannelkohle: SCHORLEMMER, *A.* 125, 103.

Grenzkohlenwasserstoffe in den leichten Ölen, welche aus schweren Mineralölen durch mäßige Überhitzung der Dämpfe (Cracking-Prozeß) oder durch Destillation unter Überdruck erhalten werden: ENGLER, *B.* 30, 2917, 2919.

Grenzkohlenwasserstoffe aus rohen Fettsäuren durch überhitzten Wasserdampf: CAHOURS, *B.* 8, 981; aus dem Druck-Destillat von Fischtran: ENGLER, *B.* 22, 595.

---

[1]) Für gewisse Bindungsformen als Methen, vgl. WALLACH, *A.* 343, 29.

Aus Gußeisen und Stahl entstehen beim Auflösen in Säuren gasförmige und flüssige Grenzkohlenwasserstoffe neben ungesättigten Kohlenwasserstoffen (CLOEZ, *Bl.* [2] **30**, 174; **32**, 405; CAMPBELL, *C.* **1897** I, 157).

Eigenschaften. Die Grenzkohlenwasserstoffe sind unlöslich in Wasser, mischen sich aber mit absolutem Alkohol, Äther, CS_2 usw.

Kompressibilität, spez. Wärme und Verdampfungswärme der Kohlenwasserstoffe C_6H_{14} bis $C_{18}H_{34}$ aus pennsylvanischem Petroleum: BARTOLI, *G.* **26** I, 466, 472; MABERY, GOLDSTEIN, *Am.* **28**, 66.

Theoretische Berechnung von Schmelz- und Siedepunkten: HINRICHS, *Ph. Ch.* **8**, 232; TSAKALATOS, *C. r.* **143**, 1235.

Siedepunkte von isomeren Pentanen und Hexanen: N. MENSCHUTKIN; vgl. B. N. MENSCHUTKIN, *Chem. N.* **100**, 293.

Das spez. Gewicht der höheren Normalparaffine beim Schmelzpunkt ist fast konstant; es steigt zwischen $C_{12}H_{24}$ und $C_{35}H_{72}$ nur von 0,773 auf 0,781 (KRAFFT, *B.* **15**, 1721).

Spez. Viscosität verschiedener Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n+2}: MABERY, MATHEWS, *Am. Soc.* **30**, 995.

Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *J. pr.* [2] **31**, 487; **32**, 620. Dielektr.-Konst.: HORMELL, *C.* **1902** I, 342.

Verhalten. Die Grenzkohlenwasserstoffe sind durch große Indifferenz des chemischen Verhaltens ausgezeichnet. Darum gibt man ihnen häufig die Klassen-Trivialbezeichnung „Paraffine" (von parum affinis).

Durch Zersetzung der mittleren Grenzkohlenwasserstoffe bei etwa 900° entstehen hauptsächlich Methan, Olefine, Acetylen, Benzol und seine Homologen, daneben kondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe (Naphthalin, Anthracen usw.) und andere Produkte. Vgl. WORSTALL, BURWELL, *Am.* **19**, 815.

Chlorsulfonsäure wirkt in der Kälte weit weniger energisch auf normale Paraffine als auf Isoparaffine, auf die Methylderivate von Polymethylenen oder auf aromatische Kohlenwasserstoffe; dieser Umstand kann für die Reinigung der Normalparaffine benutzt werden (YOUNG, *Soc.* **75**, 172—175).

Zur Einw. von Schwefelsäure auf Paraffine vgl. ISTRATI, MICHAILESCU, *C.* **1904** II, 1447.

An jeden einzelnen Kohlenwasserstoff schließen sich dem System dieses Handbuchs entsprechend seine

Halogen- (Fluor-, Chlor-, Brom-, Jod-) Derivate,
Nitroso-Derivate,
Nitro-Derivate,
Azido-Derivate

an (vgl. Leitsätze, S. 6, 18).

Halogen-Derivate der Grenzkohlenwasserstoffe. Untersuchungen über die Frage, welche Stellung bei der weiteren Chlorierung und Bromierung von niedrig substituierten Halogenparaffinen die neu eintretenden Halogenatome gegenüber den schon vorhandenen Halogenatomen einnehmen, s.: V. MEYER, MÜLLER, *B.* **24**, 4247; *J. pr.* [2] **46**, 161; V. MEYER, PETRENKO-KRITSCHENKO, *B.* **25**, 3304; HERZFELDER, *B.* **26**, 1257, 2432; **27**, 489.

Siedepunkt und spezifisches Gewicht normaler Alkyljodide: DOBRINER, *A.* **243**, 23. Lichtbrechungsvermögen von Alkylhalogeniden: BRÜHL, *Ph. Ch.* **7**, 161. Absorptionsspektrum: SPRING, *R.* **16**, 18. Magnetisches Drehungsvermögen von Mono- und Polyhalogen-Derivaten: PERKIN, *J. pr.* [2] **31**, 491; **32**, 565, 620. Wärmeleitungsvermögen: WEBER, *J.* **1885**, 123. Transpiration von Dämpfen: STEUDEL, *Ann. d. Physik* [N. F.] **16**, 383.

Vergleichende Untersuchungen über die Reaktionsverhältnisse verschiedener Alkylhaloide hinsichtlich der Natur des Alkyls und des Halogens vgl. z. B. in den folgenden Abhandlungen: J. WISLICENUS, *A.* **212**, 239; REMSEN, HILLGER, *Am.* **8**, 251; LENGFELD, *Am.* **11**, 40; CONRAD, BRÜCKNER, *Ph. Ch.* **4**, 656; NEF, *A.* **309**, 127; MENSCHUTKIN, *Ph. Ch.* **5**, 589; CONRAD, BRÜCKNER, *Ph. Ch.* **7**, 304; WILDERMANN, AISINMANN, *Ph. Ch.* **8**, 661; BRUSSOW, *Ph. Ch.* **34**, 129; WEDEKIND, *A.* **318**, 92; BURKE, DONNAN, *Soc.* **85**, 555; *Ph. Ch.* **69**, 148; SLATOR, *Soc.* **85**, 1286.

Nitroso-Derivate der Grenzkohlenwasserstoffe. Literatur: J. SCHMIDT, Die Nitrosoverbindungen (AHRENSsche Sammlung Chem. und Chem.-techn. Vorträge, Bd. VIII, S. 410; Stuttgart 1903).

Allgemeines über die Existenz und Bildung von wahren *C*-Nitroso-Verbindungen [d. h. von Verbindungen mit der Gruppierung $\geqslant$C·NO], ihre Eigenschaften und ihren Zusammenhang mit isomeren und dimeren Formen („Isonitroso-" und „Bisnitrosyl-Verbindungen") s. besonders in folgenden Abhandlungen: PILOTY, *B.* **31**, 218; **35**, 3090; J. SCHMIDT, *B.* **35**, 2323; PILOTY, STEINBOCK, *B.* **35**, 3101; J. SCHMIDT, LEIPPRAND, *B.* **37**, 532.

Über die Behandlung von Nitroso- und Isonitroso-Verbindungen im System dieses Handbuchs s. S. 39.

Quantitative Bestimmung der Nitrosogruppen in verschiedenen Bindungsformen durch Messen des bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Nitrosoverbindungen in Eisessig entwickelten Stickstoffs: CLAUSER, *B.* **34**, 889; CLAUSER, SCHWEITZER, *B.* **35**, 4280.

Nitro-Derivate der Grenzkohlenwasserstoffe. Zur Konstitution der Mononitro-Paraffine und ihrer Metallsalze vgl.: V. MEYER, *B.* **8**, 29; *A.* **244**, 222; GÖTTING, *A.* **243**, 104; MICHAEL, *J. pr.* [2] **37**, 507; NEF, *A.* **280**, 263; BRÜHL, *Ph. Ch.* **25**, 629; HANTZSCH, VEIT, *B.* **32**, 607; BAMBERGER, RÜST, *B.* **35**, 45; FLÜRSCHEIM, *J. pr.* [2] **66**, 26.

Man faßt heute die Nitro-paraffine als wahre Nitrokörper $R^I·NO_2$ auf, die — wenn das mit der Nitro-Gruppe verbundene Kohlenstoffatom noch Wasserstoff trägt — den Charakter von „Pseudo-Säuren" (vgl. HANTZSCH, *B.* **32**, 575) besitzen und bei der Bildung von Metallsalzen sich zu Isonitrokörpern $R^{II}:NO_2H$ [aci-Nitro-Körpern (vgl. HANTZSCH, *B.* **38**, 998); Nitronsäuren (vgl. BAMBERGER, *B.* **35**, 54)] umlagern. Zur Konstitution der primären Dinitro-Paraffine $R·CH(NO_2)_2$ vgl.: PONZIO, *J. pr.* [2] **65**, 478; **67**, 137; *G.* **33** I, 412; SCHOLL, *J. pr.* [2] **66**, 206; **67**, 200. Zur Konstitution der *gem.* Nitroso-Nitro-Paraffine (Pseudonitrole) RR'C(NO)(NO$_2$) s.: V. MEYER, *B.* **21**, 1294; PILOTY, *B.* **31**, 452; PILOTY, STOCK, *B.* **35**, 3093; SCHOLL, *J. pr.* [2] **66**, 206.

Unterscheidung und Erkennung von primären, sekundären und tertiären Nitrokörpern $R·CH_2·NO_2$, $RR'CH·NO_2$ und $RR'R''C·NO_2$ s.: V. MEYER, *A.* **175**, 135; V. MEYER, LOCHER, *A.* **180**, 139; GUTKNECHT, *B.* **13**, 622; KONOWALOW, *B.* **28**, 1850.

1. Methan, Sumpfgas, Grubengas CH_4.

Vorkommen in natürlichen und technischen Produkten. Methan ist ein Bestandteil sehr vieler natürlicher Gasquellen. Die Gase, welche aus den Bohrlöchern der Petroleumquellen entweichen, enthalten reichliche Mengen Methan (Zusammenstellung s.: ENGLER, v. HÖFER, Das Erdöl, Bd. I [Leipzig 1913] S. 720 ff.). In fast reinem Zustande entströmt Methan z. B. dem Schlammvulkan bei Bunganak in der Krim (BUNSEN, Gasometrische Methoden [Braunschweig 1857]. S. 157), sowie einer Gasquelle im Boden des Kaspischen Meeres (CHARITSCHKOW, Ж. **34**, 712; *C.* **1903** I, 193). Auch das Gas, welches beim Auflösen des Knistersalzes von Wieliczka in Wasser entwickelt wird, besteht zum größten Teil aus Methan (BUNSEN, *Ann. d. Physik* **83**, 251). In den Höhlungen der Steinkohlenflöze ist ein Gas eingeschlossen, welches 80—90 % Methan, daneben wesentlich nur Stickstoff enthält (TURNER, GRAHAM, PLAYFAIR; vgl. FEHLING, Neues Handwörterbuch der Chemie, Bd. IV. [Braunschweig 1886], S. 361); durch Mischung mit der atmosphärischen Luft verursacht dieses Grubengas die Bildung gefährlicher explosiver Gemenge („schlagender Wetter"). Bei der trocknen Destillation von Holz, Steinkohlen, Petroleum u. dgl. entsteht ein an Methan reiches Gasgemisch; Methan ist daher ein Hauptbestandteil des aus Steinkohlen bereiteten „Leuchtgases", von welchem es etwa $^1/_3$ seines Volumens ausmacht (vgl. OST, Lehrbuch der Chem. Technologie, 8. Aufl. [Leipzig 1914], S. 308). — Methan bildet sich bei der Fäulnis organischer Stoffe unter Wasser; sowohl N-freie Stoffe (z. B. Cellulose, Fettsäuren) als auch N-haltige (z. B. Eiweißstoffe) können zu seiner Entstehung Anlaß geben (OMELIANSKI, *C.* **1906** I, 1034). Es bildet, gemengt mit Kohlensäure und Stickstoff, das aus stehenden Gewässern aufsteigende Gas, in welchem es von VOLTA 1778 entdeckt wurde. Über Mikroorganismen, welche Methangärung hervorrufen, vgl.: OMELIANSKI, *C.* **1900** I, 918; **1902** I, 1068; MAZÉ, *C. r.* **137**, 887. Methan findet sich auch in den Darmgasen des Menschen (RUGE, *J.* **1862**, 528; vgl. BAGINSKY, *H.* **12**, 457), in den Respirationsgasen von Kälbern und Schafen (REISET, *J.* **1863**, 638), in den Blutgasen von Rindern (DE SAINT-MARTIN, *C. r.* **119**, 83).

Künstliche Bildungsweisen. Methan entsteht als einziger Kohlenwasserstoff beim Überleiten von Wasserstoff über reinen Kohlenstoff bei 1200° (BONE, JERDAN, *Soc.* **71**, 42; **79**, 1044; BONE, COWARD, *Soc.* **93**, 1200); metallisches Pt fördert die Reaktion (BONE, COWARD, *Soc.* **93**, 1975). Über das „Methan-Gleichgewicht" ($C + 2H_2 \rightleftarrows CH_4$) s.: MAYER, ALTMAYER, *B.* **40**, 2134; v. WARTENBERG, *Ph. Ch.* **61**, 370; **63**, 269. Neben Acetylen und Äthan entsteht Methan beim Überspringen des elektrischen Lichtbogens zwischen Kohlen-

spitzen in einer Wasserstoffatmosphäre (B., J., *Soc.* **79**, 1062). — Aus seinen Halogenderivaten erhält man Methan durch Austausch des Halogens gegen Wasserstoff; man kann zu diesem Zweck z. B. Chloroform $CHCl_3$ oder Chlorkohlenstoff CCl_4 mit überschüssigem Wasserstoff durch ein rotglühendes Rohr treiben, oder man erhitzt diese Körper mit Kupfer, Jodkalium und Wasser im Rohr (BERTHELOT, *J.* **1857**, 267; *A. ch.* [3] **53**, 153). Methan entsteht bei der Einw. von verkupfertem Zink auf CH_3I in alkoh. Lösung (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* **45**, 154). Durch Erhitzen von CH_3Cl mit Kaliumhydrür auf 180—200° (MOISSAN, *C. r.* **134**, 391; *A. ch.* [8] **6**, 316). Beim Behandeln einer alkoh. Chloroformlösung mit Kaliumamalgam (REGNAULT; vgl. GERHARDT, Traité de chimie organique, Bd. I, S. 603). Durch Einw. von Chlorderivaten des Methans oder von Jodoform auf eine Lösung von Natriumammonium in flüssigem Ammoniak, neben anderen Produkten (LEBEAU, *C. r.* **140**, 1043, 1264; *Bl.* [3] **33**, 1090, 1092; CHABLAY, *C. r.* **140**, 1262; **142**, 94). — Beim Durchschlagen des elektrischen Funkens durch ein Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff (BRODIE, *A.* **169**, 270). Ein Gemenge von H_2 mit CO oder CO_2 wird über reduziertes Ni bei 250° bezw. 300° (oder über reduziertes Co bei 300° bezw. 400°) geleitet (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **134**, 514, 689; vgl. ELWORTHY, WILLIAMSON, D. R. P. 161666; *C.* **1905** II, 1000; D. R. P. 190201; *C.* **1908** I, 187; ELWORTHY, D. R. P. 191026; *C.* **1908** I, 689). Gleichgewichtsverhältnisse bei der Bildung von Methan aus Kohlenoxyd, Kohlensäure oder Kohlenstoff und Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren (Ni, Co, Fe): M. MAYER, ALTMAYER, *B.* **40**, 2134; M. MAYER, HENSELING, ALTMAYER, JACOBY, *C.* **1909** I, 1853. Methan entsteht aus CO, CO_2 oder C durch Einw. auf Calciumhydrür bei höherer Temperatur (MAYER, ALTMAYER, *B.* **41**, 3076). — Bei der trocknen Destillation von Bariumformiat entstehen CH_4, C_2H_4, C_2H_6 (BERTHELOT, *J.* **1857**, 426 Anm.; *A. ch.* [3] **53**, 79). — Methan bildet sich, wenn ein Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Wasserdampf oder Schwefelwasserstoff über rotglühendes Eisen geleitet wird (BERTHELOT, *A. ch.* [3] **53**, 121, 127). Beim Erhitzen von CS_2 mit PH_4I auf 120—140° (JAHN, *B.* **13**, 127). — Durch Zersetzung von Trimethylamin bei 800—1000° oder von Dimethylamin bei 820—1120° (VOERKELIUS, *Ch. Z.* **33**, 1091). Bei der Explosion des Azomethans durch den elektrischen Funken, neben Äthylen und anderen Produkten (THIELE, *B.* **42**, 2579). — Aus Methylarsinsäure und schmelzendem NaOH bei 250—280° (AUGER, *C. r.* **146**, 1280). Aus Kakodylsäure und schmelzendem NaOH, wobei zunächst bei 180° Bildung von Methylarsinat und Methan und darauf bei 260° Zers. des ersteren in Na-Arseniat und Methan erfolgt (A., *C. r.* **146**, 1281). — Aus $CH_3 \cdot MgI$ in Äther durch Einw. von Wasser oder von NH_4Cl (TISSIER, GRIGNARD, *C. r.* **132**, 835; HOUBEN, *B.* **38**, 3019). Bei der Einw. von Wasser auf Aluminiumcarbid (MOISSAN, *Bl.* [3] **11**, 1012; **15**, 1285; MATIGNON, *C. r.* **145**, 677; *Bl.* [4] **3**, 355; *A. ch.* [8] **13**, 276), Berylliumcarbid (LEBEAU, *C. r.* **121**, 498), auf Thoriumcarbid und Uraniumcarbid (neben anderen Kohlenwasserstoffen) (MOISSAN, ÉTARD, *A. ch.* [7] **12**, 429; MOISSAN, *Bl.* [3] **17**, 15), auf Mangancarbid (neben H_2) (MOISSAN, *C. r.* **122**, 423). — Bei der thermischen Zers. von Äthan, Äthylen und Acetylen (BONE, COWARD, *Soc.* **93**, 1211, 1216, 1220). Beim Überleiten von Äthylen über erhitztes, fein verteiltes Nickel (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **124**, 617). Bei der pyrogenetischen Zers. von Äthylalkohol, Acetaldehyd, Paraldehyd u. ähnl. Verbindungen (IPATIEW, *B.* **34**, 3579; **35**, 1048; **36**, 1992). Aus Äthylalkohol beim Destillieren über dunkelrotglühende Holzkohle: $C_2H_6O = CH_4 + CO + H_2$ (EHRENFELD, *J. pr.* [2] **67**, 58). Durch Überleiten von Alkohol über fein pulverisierte, gereinigte Tierkohle bei 350—400° (neben Formaldehyd, Äthylen und Wasser) (SENDERENS, *C. r.* **144**, 382). Durch Überleiten von Essigsäure über fein verteiltes Ni bei 300° neben CO_2, weniger glatt beim Überleiten über Cu (MAILHE, *Ch. Z.* **33**, 253; *Bl.* [4] **5**, 621). — Beim Erhitzen von Natriumacetat mit Baryt (DUMAS, *A.* **33**, 181) oder mit Natronkalk (BERTHELOT, *A. ch.* [3] **53**, 162) oder mit einem Gemisch von Kalk und Soda (SCHORLEMMER, *Chem. N.* **29**, 7). Bei der Zers. von essigsaurem Kalk unter Wasser unter dem Einfl. der Fäulnisbakterien des Flußschlamms (HOPPE-SEYLER, *H.* **11**, 561). Aus Aceton bei Belichtung in wäßr. Lösung unter Luftabschluß, neben Essigsäure (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **36**, 1582).

Darst. Essigsaures Natrium und ein Gemenge gleicher Volume calcinierter Soda und pulverigen Kalkhydrates wird geglüht (SCHORLEMMER, *Chem. N.* **29**, 7). Durch Einw. von verkupfertem Zink auf Methyljodid in Alkohol (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* **45**, 154; WRIGTH, *Soc.* **47**, 200); BONE, WHEELER (*Soc.* **81**, 541) empfehlen die Verwendung eines Aluminium-Quecksilber-Paares statt eines Zink-Kupfer-Paares. Durch Zers. von Aluminiumcarbid mit Wasser (MOISSAN, *C. r.* **140**, 407). Durch Eintropfen von Wasser, gemischt mit Äther, zu eisgekühltem Magnesiummethyljodid (TISSIER, GRIGNARD, *C. r.* **132**, 835). Durch Eintragen von festem Salmiak in eine äther. Methylmagnesiumjodid-Lösung (HOUBEN, *B.* **38**, 3019).

Physikalische Eigenschaften. Methan ist ein farbloses, mit schwach leuchtender Flamme brennendes Gas. In reinem Zustande hat es einen angenehmen, schwach lauchartigen Geruch (MOISSAN, CHAVANNE, *C. r.* **140**, 409). Es wird bei —11° durch einen Druck von

180 Atm. verflüssigt (CAILLETET, *J.* 1877, 221; vgl. *B.* 12, 274). Erstarrt in flüssiger Luft zuerst zu einer farblosen glasartigen Masse, die dann plötzlich in weiße Nadeln, F: —184°, Kp_{760}: —164°, übergeht (MOISSAN, CHAVANNE, *C. r.* 140, 409).. Siedepunkt des flüssigen Methans: —155° bis —160° bei gewöhnlichem Druck; —130,9° bei 6,7 Atm., —113,4° bei 16,4 Atm., —98,2° bei 24,9 Atm., —73,5° bei 56,8 Atm. (S. WROBLEWSKI, *J.* 1884, 197). Kp_{751}: —162° (LADENBURG, KRÜGEL, *B.* 33, 638). F (absol. Temp.): 90,5° bis 91,2°, Kp_{760} (absol. Temp.): 110,2° (HUNTER, *C.* 1906 II, 485). — Gewicht eines Normalliters Methan bei 0°, 760 mm, auf dem Meeresspiegel und dem 45. Breitegrad: 0,7168 g (BAUME, PERROT, *C. r.* 148, 39). Gasdichte des Methans bei 0° und 760 mm, bezogen auf Luft: 0,5547 (MOISSAN, CHAVANNE, *C. r.* 140, 408). D des verflüssigten Methans bei —164°: 0,415 (OLSZEWSKI, *J.* 1887, 72). D des verflüssigten Methans zwischen dem F u. Kp: 0,477° bis 0,466° (BAUME, PERROT, *C. r.* 148, 42). — 1 Vol. Wasser löst bei $t° = 0{,}05449 - 0{,}0011807 \cdot t + 0{,}000010278 \cdot t^2$ Vol. CH_4 (BUNSEN, *A.* 93, 18). Löslichkeit in Wasser für Temp. von 0° bis 100°: L. W. WINKLER, *B.* 34, 1417. Löslichkeit in Methylalkohol bezw. Aceton: LEVI, *G.* 31 II, 525. 1 Vol. absol. Alkohol löst bei t° $0{,}522586 - 0{,}0028655 \cdot t + 0{,}0000142 \cdot t^2$ Vol. CH_4 (CARIUS, *A.* 94, 132). Änderung des Erstarrungspunktes verschiedener Solvenzien beim Passieren von Methan durch dieselben: FALCIOLA. *R. A. L.* [5] 17 II, 325; *G.* 39 I, 398. — Molekularbrechungsvermögen: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 361. Brechungsvermögen und Dispersion: LORIA, *C.* 1909 I, 1085; *Ann. d. Physik* [4] 29, 612. Spektrum in Vakuumröhren: GEHLHOFF. *Ann. d. Physik* [4] 24, 566, 576. Absorption von ultraroten Strahlen in CS_2-Dampf: v. BAHR, *Ann. d. Physik* [4] 29, 785. — Dampfdruckkurve: HUNTER, *C.* 1906 II, 485. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* 66, 392. — Molekulare Verbrennungswärme bei konst. Druck: 213,5 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23, 178; BERTHELOT, MATIGNON, *Bl.* [3] 11, 739); 211,930 Cal. (THOMSEN. *Thermoch. Unt.* 4, 49; *Ph. Ch.* 52, 343). Molekulare Zersetzungswärme: MIXTER, *C.* 1901 II, 1250. Entzündungstemperatur: DIXON, COWARD, *Soc.* 95, 519. Die Verbrennungstemperatur in reinem Sauerstoff bei Gegenwart von Palladiumasbest liegt zwischen 514° und 546° (DENHAM, *C.* 1906 I, 330). Leuchtkraft der Methanflamme: WRIGHT, *Soc.* 47, 200. — Absorption der α-Strahlen des Radiums und Ionisierung in Methan: BRAGG, COOKE, *C.* 1907 II, 1396.

Chemisches Verhalten. Methan ist gegen Hitze sehr beständig (vgl. BERTHELOT, *A.* 123, 211). Bleibt bei längerem Erhitzen für sich auf 480° unverändert (BONE, WHEELER, *Soc.* 81, 536). Zerfällt bei ca. 1000° fast glatt in Kohlenstoff und Wasserstoff (BONE, COWARD, *Soc.* 93, 1206). Wird von glühendem Aluminium in Kohlenstoff und Wasserstoff zerlegt (KUSNEZOW, *B.* 40, 2872). Betrag der Zers. beim Glühen mit Mg: LIDOW, KUSNEZOW, *C.* 1906 I, 329. Methan-Zerfall mit Nickel und mit Kobalt als Katalysator bei Temperaturen zwischen 470° und 570°: MAYER, ALTMAYER, *B.* 40, 2139. Durch den Funken eines kräftigen Induktionsapparates zerfällt Methan teilweise in Kohlenstoff und Wasserstoff, nebenbei entsteht Acetylen (BERTHELOT, *A.* 123, 211). Wirkung des elektrischen Lichtbogens auf Methan: BONE, JERDAN, *Soc.* 71, 59.. Wirkung der stillen elektrischen Entladung auf feuchtes Methan: LÖB, *B.* 41, 87; *Bio. Z.* 20, 126; *Z. El. Ch.* 14, 300. Verhalten bei Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* 126, 568. — Mit Luft bildet Methan ein explosives Gemenge. Grenzen der Explosionsfähigkeit von Methan-Luftgemischen: MAILLARD, *C. r.* 135, 727; TECLU, *J. pr.* [2] 75, 221. Im Gemisch mit Sauerstoff erfolgt bei Temperaturen zwischen 300° und 500° allmähliche Oxydation unter Bildung von H_2O, CO und CO_2; als Zwischenprod. tritt Formaldehyd auf (BONE, WHEELER, *Soc.* 81, 535; 83, 1074). Über die Explosion mit Sauerstoff vgl. auch BONE, DRUGMAN, *Soc.* 89, 676. Über Explosionsgeschwindigkeit des Methans vgl. DIXON, *Phil. Transact. of the Royal Soc. of London* 184 *A*, 97. Explosion im Gemisch mit Knallgas: MISTELI, *C.* 1905 II, 1075. Verbrennung mit Luft in Gegenwart von Palladium: RICHARDT, *Z. a. Ch.* 38, 76; *C.* 1904 II, 364. Gibt mit Luft oder Sauerstoff bei 30—50° in Gegenwart von Borke oder sonstigen Rindenstoffen als Katalysator Formaldehyd, daneben Methylalkohol und Ameisensäure (Sauerstoff- und Stickstoff-Industrie HANSMANN & Co., D. R. P. 214155; *C.* 1909 II, 1510.) Methan liefert bei der Oxydation mit Ozon bei 100° Formaldehyd und Ameisensäure (OTTO, *A. ch.* [7] 13, 109; DRUGMAN, *Soc.* 89, 941). Wird beim Schütteln mit 5%iger Kaliumpermanganat-Lösung sehr langsam oxydiert (V. MEYER, SAAM, *B.* 30, 1938). Oxydation durch Mikroorganismen des Ackerbodens: KASERER, *C.* 1905 II, 980. — Reagiert selbst bei —187° heftig mit Fluor (MOISSAN, CHAVANNE, *C. r.* 140, 409). Trocknes Chlor wirkt im Dunkeln nicht ein, im Sonnenlicht tritt, nach einiger Zeit, heftige Explosion ein. Im diffusen Tageslicht bewirkt Chlor eine Vertretung des Wasserstoffes (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 52, 99). Ein Gemisch von CH_4 und HBr-Gas wird beim Durchleiten durch $AlBr_3$ oder $AlCl_3$ bei 150° nicht verändert (GUSTAVSON, vgl. BEILSTEIN, Handb. d. Org. Ch. 3. Aufl., 1, 115). Methan wird von kalter rauchender Schwefelsäure sehr langsam, aber bei längerer Beobachtungszeit merklich absorbiert (WORSTALL, *Am. Soc.* 21, 246). Absorption durch konz. Schwefelsäure:

CHRISTOW, *Ph. Ch.* **55**, 627. — Liefert mit Wasserdampf auf 954—1054° erhitzt, Kohlenoxyd und Wasserstoff; daneben treten Kohlenstoff und CO_2 auf (LANG, *Ph. Ch.* **2**, 166).

Analytisches. Trennung von Wasserstoff durch fraktionierte Verbrennung am Pd-Draht: BRUNCK, *Z. Ang.* **16**, 695; RICHARDT, *C.* **1904** II, 364; MACRI, *C.* **1904** II, 1337. Zur Best. des Methans in Gas-Gemischen vgl.: SCHREIBER, *Z. Ang.* **15**, 674; GRÉHANT, *C. r.* **143**, 813; **144**, 555; **145**, 625; **146**, 1199.

Methan bildet ein Hydrat von der Zusammensetzung (thermochemisch berechnet): $CH_4 + 6H_2O$ (DE FORCRAND, *C. r.* **135**, 959).

Aluminiumcarbid C_3Al_4 (nach seinem Verhalten gegen Wasser als Al-Derivat des Methans aufzufassen). *B.* Durch Erhitzen von Aluminium im Kohletiegel im elektrischen Ofen (MOISSAN, *C. r.* **119**, 16; *Bl.* [3] **11**, 1012; **15**, 1285; PRING, *Soc.* **87**, 1530). Durch Erhitzen von Aluminiumpulver und Ruß im PERROTschen Ofen (MATIGNON, *C. r.* **145**, 677; *Bl.* [4] **3**, 356; *A. ch.* [8] **13**, 278; *Ch. Z.* **32**, 53). Aus einem Gemisch von 24 Tln. Kohlenstoff und 140 Tln. Aluminium, nachdem dasselbe an einer Stelle der Oberfläche zur Entzündung gebracht worden ist (MATIGNON, *C. r.* **145**, 678; *Bl.* [4] **3**, 358; *A. ch.* [8] **13**, 281; *Ch. Z.* **32**, 54). Durch Erhitzen von Kohlenstoff und Aluminium im Acetylen-Sauerstoffgebläse (MATIGNON, *C. r.* **145**, 678; *Bl.* [4] **3**, 358; *A. ch.* [8] **13**, 282; *Ch. Z.* **32**, 54). Beim Erhitzen von Aluminium mit Hexachlorbenzol im Rohr auf 225° (MATIGNON, *C. r.* **145**, 678; *Bl.* [4] **3**, 359; *A. ch.* [8] **13**, 283; *Ch. Z.* **32**, 54). — Gelbe Krystalle. — Entwickelt mit Wasser Methan. Wird Aluminiumcarbid auf eine wenig über dem Schmelzpunkt des Al liegende Temperatur erhitzt, so findet eine Zers. in Aluminium und Kohle statt (ASKENASY, JARKOWSKY, WANICZEK, *Z. El. Ch.* **14**, 811). Über die Reduktion von Metalloxyden mittels Aluminiumcarbid s.: PRING, *Soc.* **87**, 1533.

Substitutionsprodukte des Methans.

Fluormethan, Methylfluorid CH_3F. *B.* Beim Erwärmen von Dimethylsulfat mit KF (DUMAS, PELIGOT, *A.* **15**, 59). Beim Erhitzen von $N(CH_3)_4F$ (COLLIE, *Soc.* **55**, 110). Aus AgF und CH_3I (MOISSAN, MESLANS, *J.* **1888**, 931). — Gasförmig. Erstarrt in flüssiger Luft. $Kp_{742,5}$: —78° (COLLIE, *Soc.* **85**, 1317). Tension des flüssigen Methylfluorids: 11365 mm bei —5°; 14696 mm bei 0°; 20091 mm bei 10°; 46010 mm bei 45°; kritischer Zustand: 44,9° und 47123 mm (C., *Soc.* **55**, 111). 100 Vol. Wasser lösen bei 15° 166 Vol. CH_3F. Greift das Glas nicht an. Zersetzt sich durch Einw. des elektrischen Funkens bei gewöhnlichem Druck unter Ausscheidung von C im Sinne der Gleichung: $4CH_3F = 4C + 4H_2 + 4HF$ (C., *Soc.* **85**, 1318). Chlorgas erzeugt an der Sonne gasförmiges Fluorchlormethan CH_2ClF (C., *Soc.* **55**, 111).

Difluormethan, Methylenfluorid CH_2F_2. *B.* Aus CH_2Cl_2 und AgF bei 180° (CHABRIÉ, *C. r.* **110**, 1203; *Bl.* [3] **7**, 24). — Gas. Liefert mit alkoholischem Kali KF und Formaldehyd.

Trifluormethan, Fluoroform CHF_3. *B.* Aus CHI_3 und AgF in Chloroform (MESLANS, *C. r.* **110**, 717; *A. ch.* [7] **1**, 395; CHABRIÉ, *Bl.* [3] **7**, 24; vgl. VALENTINER & SCHWARZ, D. R. P. 105916; *C.* **1900** I, 525; AUGER, *Bl.* [4] **5**, 7. — Gas. Wird bei 20° und 40 Atm. Druck flüssig. Löst sich in Wasser zu 75 Volumprozenten (MESLANS, *A. ch.* [7] **1**, 402). — Wird von alkoh. Kalilauge bei 160° in KF und Kaliumformiat zerlegt (M., *C. r.* **110**, 718).

Tetrafluormethan, Kohlenstofftetrafluorid CF_4. *B.* Durch Überleiten von Fluor über Ruß (MOISSAN, *C. r.* **110**, 277, 952). Aus CCl_4 und AgF bei 300° (M., *C. r.* **110**. 278, 952; CHABRIÉ, *C. r.* **110**, 280; *Bl.* [3] **7**, 23). Bei der Einw. von Fluor auf CCl_4 oder $CHCl_3$ oder CH_4 (MOISSAN, *C. r.* **110**, 952). — Gas, wird bei —15° und 1 Atm. Druck oder bei +20° und 4 Atm. Druck flüssig. Wenig löslich in Wasser. — Wird von heißem Glase zersetzt (in CO_2 und SiF_4), von alkoh. Kalilauge in KF und Kaliumcarbonat zerlegt (M.).

Chlormethan, Methylchlorid CH_3Cl. *B.* Durch Erwärmen von Holzgeist mit NaCl und konz. Schwefelsäure (DUMAS, PELIGOT, *A.* **15**, 17). Bei der Einw. von $POCl_3$ auf Methylalkohol (H. SCHIFF, *A.* **102**, 334); quantitativer Verlauf der B. aus Methylalkohol und PCl_3: WALKER, JOHNSON, *Soc.* **87**, 1592. Aus Methan und Chlor im Lichte (BERTHELOT, *A. ch.* [3] **52**, 99). Aus Monochlordimethyläther $CH_3·O·CH_2Cl$ durch Einw. von Zink (FILETI, DE GASPARI, *G.* **27** II, 293). Man behandelt Benzoesäuredimethylamid mit PCl_5 und zerlegt das entstandene Amidchlorid $C_6H_5·CCl_2·N(CH_3)_2$ durch Erhitzen in Benzonitril und Methylchlorid (MERCK, D. R. P. 168728; *C.* **1906** I, 1469). — *Darst.* Man leitet HCl-Gas in die siedende Lösung von 1 Tl. geschmolzenem Chlorzink in 2 Tln. Holzgeist (GROVES, *A.* **174**, 378). Durch Erhitzen von Dimethylsulfat mit Chlornatrium (WEINLAND, SCHMID, *B.* **38**, 2327, 3696; vgl. DUMAS, *A. ch.* [2] **58**, 36). Durch Erhitzen von (aus Rübenmelasse gewonnenem) salzsaurem Trimethylamin auf 326° (VINCENT, *J.* **1878**, 1135). — Farbloses, ätherisch riechendes Gas. Brennt mit weißer, grüngesäumter Flamme (DUMAS

PELIGOT, *A.* **15**, 17). F: —102,9° (LADENBURG, KRÜGEL, *B.* **33**, 638); —91,5° (BAUME, *C. r.* **148**, 1322 Anm. 2). Kp_{760}: —23,73° (REGNAULT, *J.* **1863**, 70); —24,09° (GIBBS, *Am. Soc.* **27**, 861). Spez. Gewicht: 0,99145 bei —23,7°; 0,95231 bei 0°; 0,91969 bei 17,9°; 0,87886 bei 39° (VINCENT, DELACHANAL, *Bl.* [2] **31**, 11). Gewicht eines Liters des Gases bei 0° und 760 mm Druck im Meeresniveau unter 45° Breite: 2,3045 g (BAUME, *C.* **1908** I, 1141). 1 Vol. Wasser löst bei 16° und 765 mm Druck 2,8 Vol. CH_3Cl (DUMAS, PELIGOT, *A.* **15**, 17). 1 Vol. Wasser löst ca. 4 Vol. CH_3Cl, 1 Vol. absol. Alkohol 35 Vol. CH_3Cl, 1 Vol. Eisessig 40 Vol. CH_3Cl (BERTHELOT, *A. ch.* [3] **52**, 100). Methylchlorid wirkt als Lösungsmittel stark dissoziierend (TIMMERMANS, *C.* **1907** I, 1006). Kompressibilität des Dampfes für Druck unterhalb einer Atm. bei 0°: BAUME, *C.* **1908** I, 1141. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 392, 420. Verdampfungswärme: 96,9 Cal. bei 0° (CHAPPUIS, *A. ch.* [6] **15**, 517). Molekulare Verbrennungswärme (für den Fall der Entstehung wäßriger Salzsäure) bei konstantem Vol.: 172,9 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [5] **23**, 218), bei konstantem Druck: 173,2 Cal. (vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chem. Tabellen [4. Aufl.] S. 942). Zur Verbrennungswärme vgl. ferner: THOMSEN, *Thermochem. Unters.*, **4**, 89; *Ph. Ch.* **52**, 343. Kritische Konstanten: CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* **49**, 203; BAUME, *C.* **1908** I, 1141; GUYE, *Bl.* [4] **5**, 329. Kritische Temperaturen von Lösungen verschiedener Körper in Methylchlorid: CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* **61**, 358; **69**, 81. Spezifische magnetische Empfindlichkeit: PASCAL, *C. r.* **148**, 414.

Methylchlorid zerfällt beim Überleiten über reduziertes Ni in Gegenwart von überschüssigem Wasserstoff von 210° ab in HCl, Wasserstoff und Kohle (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **138**, 407). Durch Erhitzen mit Kaliumhydrür auf 180° entsteht Methan (MOISSAN, *C. r.* **134**, 391; *A. ch.* [8] **6**, 316). Reagiert mit einer Lösung von Natriumammonium in flüssigem Ammoniak unter Bildung von Methan, $CH_3 \cdot NH_2$ und NaCl (LEBEAU, *C. r.* **140**, 1042, 1264; *Bl.* [3] **33**, 1089, 1092; CHABLAY, *C. r.* **140**, 1262). Leitet man ein Gemisch von CH_3Cl und Chlor durch ein auf 250 bis 350° erhitztes mit Tierkohle gefülltes Rohr, so entstehen CH_2Cl_2, $CHCl_3$ und CCl_4 (DAMOISEAU, *J.* **1881**, 376). Wird statt Chlor Brom angewandt, so entstehen CH_2Br_2, $CHBr_3$ und CBr_4 (D.). Beim Überleiten von Methylchlorid über $AlBr_3$ entsteht Methylbromid (POURET, *Bl.* [3] **25**, 193). Geschwindigkeit der Reaktion zwischen CH_3Cl und $Na_2S_2O_3$: SLATOR, *Soc.* **85**, 1295; SLATOR, TWISS, *Soc.* **95**, 99.

Methylchlorid wird technisch verwendet; es kommt — zur Flüssigkeit komprimiert — in den Handel (vgl. VINCENT, *J.* **1878**, 1135). Es dient zur Kälteerzeugung, z. B. für ärztliche Zwecke zur Hervorrufung lokaler Anästhesie (vgl. *P. C. H.* **30**, 35; **34**, 284). Als Ausgangsmaterial verwendet man es für die Herstellung von reinem Chloroform (LUNGE, Schweizerischer Bericht über die Klasse 45 der Pariser Weltausstellung 1889 [Zürich 1890], S. 42) und für Methylierungen.

Hydrat $CH_3Cl + 7(?)H_2O$ (vgl. DE FORCRAND, *C. r.* **135**, 960). *B.* Aus CH_3Cl und Wasser unter Druck bei niederer Temperatur (VILLARD, *A. ch.* [7] **11**, 377). — Reguläre Krystalle (V.). Zersetzungsspannung zwischen 0° und 20°: DE FORCRAND, VILLARD, *C. r.* **106**, 1357.

Fluorchlormethan CH_2ClF. *B.* Durch Einw. von Chlor auf CH_3F im Sonnenlicht (COLLIE, *Soc.* **55**, 111). — Gas. Wird von Wasser langsam unter Bildung von HCl und HF zersetzt.

Dichlormethan, Methylenchlorid CH_2Cl_2. *B.* Aus CH_3Cl und Chlor (REGNAULT, *A.* **33**, 328). Aus CH_2I_2 und Chlor (BUTLEROW, *A.* **111**, 251). Aus Chloroform, Zinkpulver und alkoh. Ammoniak (PERKIN, *Z.* **1868**, 714). Durch Einw. von PCl_5 auf Polyoxymethylen bei gewöhnlicher Temp. (HENRY, *C.* **1900** I, 1122). — *Darst.* Man leitet Chlor zu unter Wasser befindlichem Methylenjodid (BUTLEROW, *Z.* **1869**, 276). Man läßt allmählich Salzsäure auf ein Gemisch von Zink, 1 Vol. $CHCl_3$ und 2—3 Vol. Alkohol fließen (GREENE, *J.* **1879**, 490).

Flüssig. Kp: 41,6° (korr.) (THORPE, *Soc.* **37**, 194). D_4^0: 1,37777 (TH., *Soc.* **37**, 195); D_4^{20}: 1,3361 (PATTERSON, THOMSON, *Soc.* **93**, 370); D^{20}: 1,3222 (GORKE, KÖPPE, STAIGER, *B.* **41**, 1163). 100 g Wasser lösen bei 0° 2,363 g, bei 10° 2,122 g, bei 20° 2,000 g, bei 30° 1,969 g (REX, *Ph. Ch.* **55**, 365). Refraktion und Dispersion: GORKE, KÖPPE, STAIGER, *B.* **41**, 1163. Ultrarotes Absorptionsspektrum: IKLÉ, *C.* **1904** II, 15. Dampf-Tension bei 0° 147,4 mm, bei 10° 229,7 mm, bei 20° 348,9 mm, bei 30° 511,4 mm (REX, *Ph. Ch.* **55**, 358). Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 392. Viscosität: THORPE, RODGER, *Transact. Royal Soc. A* **185**, 488. Molekulare Verbrennungswärme für CH_2Cl_2-Gas im Fall der Entstehung von wäßr. Salzsäure bei konstantem Druck: 106,8 Cal. (BERTHELOT, OGIER, *C. r.* **92**, 771; *A. ch.* [5] **23**, 226). Dielektr.-Konst.: GORKE, KÖPPE, STAIGER, *B.* **41**, 1163.

Zerfällt beim Überleiten über reduziertes Ni in Gegenwart von überschüssigem Wasserstoff bei 200° in HCl und Kohle (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **138**, 408). Liefert bei der Einw. von Alkalimetallammonium-Verbindungen in flüssigem Ammoniak Methan neben anderen

Produkten (CHABLAY, *C. r.* **142**, 94). Bei längerem Erhitzen mit Wasser auf 180° entstehen HCl, Ameisensäure, Methylchlorid, Methylalkohol und etwas Kohlenoxyd (ANDRÉ, *C. r.* **102**, 1474). Beim Erhitzen von CH_2Cl_2 mit alkoh. Ammoniak auf 100° bis 125° entsteht Hexamethylentetramin (HÖLAND, *A.* **240**, 225; DELÉPINE, *A. ch.* [7] **15**, 480). Beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak auf 200° entstehen Salzsäure, Ameisensäure und Methylamin (ANDRÉ, *C. r.* **102**, 1476). Mit ClI oder Cl_3I entstehen bei 100—220° $CHCl_3$ und C_6Cl_6 (HÖLAND, *A.* **240**, 231). Beim Erhitzen mit BrI auf 110—180° entstehen: CHI_3, $CHClI_2$ und CCl_2I_2 (H., *A.* **240**, 232). Mit Br_3I entstehen bei 110—210°: $CHBr_3$, CBr_4 und C_2Br_4 (H., *A.* **240**, 235). Beim Erhitzen mit Jod auf 200° wird CH_2I_2 gebildet (H., *A.* **240**, 240). Mit Jod-Jodkalium und Alkohol erhält man bei 180—200°: CO_2, KCl, Äther, CH_2I_2 und C_2H_5I (H., *A.* **240**, 239). Beim Erhitzen mit Natriumglycerat $C_3H_7O_3 \cdot Na$ auf 100° entsteht Methylendiglycerinäther $CH_2[O \cdot C_3H_5(OH)_2]_2$ (HÖLAND, *A.* **240**, 241). Beim Erhitzen mit wasserfreiem Natriumacetat und Alkohol auf 170° entstehen $CH_2(O \cdot C_2H_5)_2$ und Essigäther (ARNHOLD, *A.* **240**, 204). Bei der Einw. von Methylenchlorid auf Toluol in Gegenwart von $AlCl_3$ entsteht als Hauptprod. ein Gemisch von m.m'-, p.p'- und m.p'-Ditolylmethan mit zwei isomeren Dimethylanthracenen (F: 240° und 244,5°), daneben ein drittes Dimethylanthracen vom F: 86°, β-Methylanthracen, Xylol und dessen Homologe und etwas Benzol (LAVAUX, *C. r.* **139**, 976; *A. ch.* [8] **20**, 436). Methylenchlorid liefert mit 2 Mol. Pyrrolkalium auf 120° bis 130° erhitzt, N- und α-Methylendipyrrol (PICTET, RILLIET, *B.* **40**, 1169). — Wirkung von Methylenchlorid auf das Herz: ZOEPFFEL, *A. Pth.* **49**, 91.

Hydrat. *B.* Aus den Komponenten bei niederer Temp. (VILLARD, *A. ch.* [7] **11**, 386). — Reguläre Krystalle, bei Atmosphärendruck bis +2° beständig.

Verbindung $CH_2Cl_2+2H_2S+23H_2O$. Krystalle (DE FORCRAND, *A. ch.* [5] **28**, 17).

Fluordichlormethan $CHCl_2F$. *B.* Aus $CHCl_3$ mit SbF_3 und Brom (SWARTS, *B.* **26** Ref., 781). — Kp: 14,5°. D°: 1,426.

Difluordichlormethan CCl_2F_2. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf 2.2-Difluoräthanol-(1), neben anderen Produkten (SWARTS, *C.* **1907** II, 581; *R.* **27**, 128). — Bei gewöhnlicher Temp. gasförmig. Kp: ca. —25°.

Trichlormethan, Methenylchlorid, Chloroform $CHCl_3$. *B.* Aus Kohlenstofftetrachlorid CCl_4 durch Einw. von Zink und verd. Schwefelsäure (GEUTHER, *A.* **107**, 214). Bei der Einw. von Chlorkalk auf Alkohol (SOUBEIRAN, *A. ch.* [2] **48**, 131; LIEBIG, *A.* **1**, 199; **162**, 161); wahrscheinlich wird hierbei als Zwischenprod. Chloral gebildet, welches dann durch Calciumhydroxyd in Chloroform und Ameisensäure zerlegt wird (vgl. BÉCHAMP, *A. ch.* [5] **22**, 350; GOLDBERG, *J. pr.* [2] **24**, 97; ZINCKE, *B.* **26**, 501 Anm.). Die bei der Herstellung von Chloroform aus Alkohol und Chlorkalk zuweilen beobachtete Gasentwicklung rührt von reinem Sauerstoff her, veranlaßt durch eine Selbstzersetzung des Chlorkalks (BÉCHAMP, *A. ch.* [5] **22**, 347). Chloroform entsteht bei der Einw. von Chlorkalk auf Aceton (LIEBIG, *A.* **1**, 199). Daher wurde die B. von Chloroform auch bei der Einw. von Chlorkalk auf rohen (d. h. acetonhaltigen) Holzgeist beobachtet, während aus reinem Methylalkohol kein Chloroform entsteht (BELOHOUBEK, *A.* **165**, 349; GOLDBERG, *J. pr.* [2] **24**, 115). Chloral zerfällt bei der Einw. von Alkalien in Chloroform und Ameisensäure (LIEBIG, *A.* **1**, 199). Beim Kochen von Trichloressigsäure mit Ammoniak entstehen Kohlensäure und Chloroform (DUMAS, *A.* **32**, 113).

Darst. Aus Tetrachlormethan durch Zink und Schwefelsäure (*C.* **1896** I, 362; COUPIN, *C.* **1896** II, 15). Aus Alkohol durch Chlorkalk (vgl. MICH. PETTENKOFER, *N. Repert. Pharm.* **10**, 103; zitiert nach FEHLING, Neues Handwörterbuch der Chemie, Bd. II [Braunschweig 1875], S. 622). Durch Elektrolyse einer Lösung von KCl oder von $CaCl_2$ in verd. Alkohol (Chem. Fabrik vorm. SCHERING, D. R. P. 29771; Frdl. I, 576; TRECHCINSKI, *C.* **1907** I, 13). Darst. von Chloroform in ununterbrochenem Betriebe durch Behandlung chlorierten Alkohols mit Chlorkalk und Alkalien: BESSON, D. R. P. 129237; *C.* **1902** I 789. Das aus Alkohol dargestellte Chloroform enthält eine geringe Beimengung von Äthylchlorid, die für seine Anwendung als Anästheticum von Vorteil ist (WADE, FINNEMORE, *Soc.* **85**, 946). — Man verreibt 275 g Chlorkalk (mit 33,3 % wirksamen Chlor) mit 800 ccm Wasser und gibt allmählich ein Gemisch aus 22 g Aceton und 70 ccm Wasser hinzu; Ausbeute: 36—38 g $CHCl_3$ (ORNDORFF, JESSEL, *Am.* **10**, 365). Durch Elektrolyse von Alkalichlorid in wäßr. Aceton (TEEPLE, *Am. Soc.* **26**, 536). — Jedesmalige Herstellung von Chloroform zu sofortigem medizinischen Gebrauch durch Behandlung von trocknen Gemischen von Chloralhydrat und Alkalicarbonaten oder Erdalkalien mit Wasser: LIEBREICH; D. R. P. 176063; *C.* **1906** II, 1789. — Reindarstellung von Chloroform mit Hilfe seiner Doppelverbindungen mit Tetra-salicylid oder Tetra-o-kresotid: ANSCHÜTZ, *B.* **25**, 3512; D. R. P. 70614; Frdl. III, 825.

Physikalische Eigenschaften. Chloroform ist eine ätherisch riechende, süßlich schmeckende, nicht brennbare, farblose Flüssigkeit. F: —70° (BERTHELOT, *Bl.* [2] **29**, 3); —60,2° (HAASE, *B.* **26**, 1053); —63,2° (ARCHIBALD, MC. INTOSH, *Am. Soc.* **26**, 306);

—62,2° (CARRARA, COPPADORO, *G.* 33 I, 343). — Kp_{760}: 61,2° (korr.) (THORPE, *Soc.* 37, 196); $Kp_{754,3}$: 60,9° (R. SCHIFF, *A.* 220, 95); Kp_{750}: 61,3° (unkorr.) (LINEBARGER, *Am.* 18, 439); $Kp_{759,6}$: 62° (CARRARA, COPPADORO, *G.* 33 I, 342). — D_4^0: 1,52637 (THORPE, *Soc.* 37, 196). $D_4^{11,5}$: 1,5039; $D_4^{60,9}$: 1,4081 (R. SCHIFF, *A.* 220, 95). D^{25}: 1,48069 (LINEBARGER, *Am.* 18, 442). $D^{12,5}$: 1,50245 (GLADSTONE, *Soc.* 59, 293). $D_4^{12,85}$: 1,4828 (BRÜHL, SCHRÖDER, *Ph. Ch.* 51, 520). D^{20}: 1,4890 (GORKE, KÖPPE, STAIGER, *B.* 41, 1163). — 1000 ccm Wasser von 22° lösen 4,2 ccm $CHCl_3$, 1000 ccm Chloroform nehmen 1,52 ccm Wasser auf (HERZ, *B.* 31, 2670). Chloroform ist in Wasser bei 13° zu 0,95 % löslich (MOORE, ROAF, *C.* 1906 I, 381). 100 g Wasser lösen bei 0° 1,062 g, bei 10° 0,895 g, bei 20° 0,822 g, bei 30° 0,776 g Chloroform (REX, *Ph. Ch.* 55, 365). Beeinflussung der Wasserlöslichkeit durch andere Verbindungen: FÜHNER, *B.* 42, 887. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther usw. Wärmetönung beim Vermischen von Chloroform mit verschiedenen organischen Flüssigkeiten: TIMOFEJEW, *C.* 1905 II, 429. Viscosität der Mischungen von Chloroform mit Äthylalkohol: FINDLAY, *Ph. Ch.* 69, 209. Chloroform bildet ein binäres Gemisch mit Alkohol von Kp_{760}: 59,4° und D_{15}^{15}: 1,4125, das 7 % Alkohol enthält; es bildet ferner ein binäres Gemisch mit Wasser, das Kp_{760}: 56,1° hat und ca. 2,5 % H_2O enthält, und ein ternäres Gemisch mit Alkohol und Wasser vom Kp_{760}: 55,5°, das 4 % Alkohol und ca. 3,5 % H_2O enthält (WADE, FINNEMORE, *Soc.* 85, 938). Chloroform zeigt beim Mischen mit Äther eine Temperaturerhöhung (BUSSY, BUIGNET, *Journ. de Pharm. et de Chim.* [3] 46, 404; vgl. ROSENTHALER, *Ar.* 244, 24, 239; *P. C. H.* 48, 557). Spez. Gewicht von Chloroform-Äther-Gemischen: KATZ, *P. C. H.* 44, 798. Dichte der Mischungen mit Aceton: DOLEZALEK, *Ph. Ch.* 64, 746; vgl. PATTERSON, *Ph. Ch.* 68, 572. Partialdampfdrucke in binärem Gemisch von Chloroform mit Aceton: ROSANOFF, EASLEY, *Am. Soc.* 31, 977; *Ph. Ch.* 68, 672. Viscosität der Mischungen von Chloroform mit Aceton: TSAKALOTOS, *Bl.* [4] 3, 234; FINDLAY, *Ph. Ch.* 69, 207. Brechungsindices von Mischungen mit CS_2: BEYTHIEN, HENNICKE, *P. C. H.* 48, 1006; SUNDWICK, *P. C. H.* 49, 785. Dichten der Lösungen von Chloroform in Toluol: LUMSDEN, *Soc.* 91, 26. Chloroform ist ein gutes Lösungsmittel für Fette, Harze, Kautschuk, Alkaloide usw. Es löst Jod mit Purpurfarbe. Mit Eis gekühltes reinstes Chloroform nimmt für jeden ccm etwa 0,07 g HI auf (J. WISLICENUS, TALBOT, HENZE, *A.* 313, 233). — Kryoskopisches Verhalten von Chloroform in Anilin- und Dimethylanilinlösung: AMPOLA, RIMATORI, *G.* 27 I, 37, 54. Molekulare Gefrierpunktserniedrigung[1]): STOBBE, MÜLLER, *A.* 352, 150. Molekulare Siedepunktserhöhung: 38,8° (BECKMANN, *Ph. Ch.* 58, 556; s. auch FUCHS, GERNHARDT, *Ph. Ch.* 18, 511). — n_D^{15} = 1,4466 (BEYTHIEN, HENNICKE, *P. C. H.* 48, 1006). $n_D^{12,5}$: 1,4506 (GLADSTONE, *Soc.* 59, 293). $n_\alpha^{22,4}$: 1,44233; $n_D^{22,4}$: 1,44500; $n_\beta^{22,4}$: 1,45136 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 352). $n_\alpha^{12,85}$: 1,44322; $n_D^{12,85}$: 1,44572; $n_\gamma^{12,85}$: 1,45727 (BRÜHL, SCHRÖDER, *Ph. Ch.* 51, 520). Mol.-Refr. und Disp.: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 352; GLADSTONE, *Soc.* 59, 295; BRÜHL, SCHRÖDER, *Ph. Ch.* 51, 520; GORKE, KÖPPE, STAIGER, *B.* 41, 1163. Absorptionsspektrum: SPRING, *R.* 16, 1. Ultrarotes Absorptionsspektrum: IKLÉ, *C.* 1904 II, 15. — Tension des Chloroform-Dampfes bei 0° 60,9 mm, bei 10° 99,1 mm, bei 20° 157,6 mm, bei 30° 240,7 mm (WINKLER, *Ph. Ch.* 55, 353); bei 0° 61,0 mm, bei 10° 100,0 mm, bei 20° 158,4 mm, bei 30° 240,0 mm (REX, *Ph. Ch.* 55, 358). Kompressibilität: RICHARDS, STULL, *Am. Soc.* 26, 399; *Ph. Ch.* 49, 1; RITZEL, *Ph. Ch.* 60, 324. Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: R. SCHIFF, *A.* 223, 72. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* 66, 388; vgl. TRAUBE, *Ph. Ch.* 68, 293. Viscosität: THORPE, RODGER, *Transact. Royal Soc.* A 185, 492; vgl. BRILLOUIN, *A. ch.* [8] 18, 205; BECK, EBBINGHAUS, *Ph. Ch.* 58, 416. Versuche über turbulente Reibung: BOSE, RAUERT, *C.* 1909 II, 407. — Molekulare Verbrennungswärme für flüssiges Chloroform bei konstantem Druck im Fall der Entstehung von wäßr. Salzsäure: 89,2 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [6] 28, 134). Über Verbrennungswärme vgl. ferner THOMSEN, *Thermochem. Unters.* 4, 108; *Ph. Ch.* 52, 343. Spez. Wärme bei 20°: 0,234 (TIMOFEJEW, *C.* 1905 II, 429). Schallgeschwindigkeit im Chloroform-Dampf: STEVENS, *W.* [4] 7, 320. Ausdehnungskoeffizient: THORPE, *Soc.* 37, 196. Ausdehnung unter Druck: GRIMALDI, *G.* 17, 19. — Magnetisierungskoeffizient: MESLIN, *C. r.* 140, 237. Dielektrizitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 309; TURNER, *Ph. Ch.* 35, 428; TANGL, *Ann. d. Physik* [4] 10, 759; KAHLENBERG, ANTHONY, *C.* 1906 II, 1818; GORKE, KÖPPE, STAIGER, *B.* 41, 1163. Elektrokapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] 8, 329; 9, 133, 135. Ionisation des Dampfes durch Radiumstrahlen: KLEEMAN, *C.* 1907 II, 127. Ionisation des Dampfes durch sekundäre γ-Strahlen: KLEEMAN, *C.* 1909 II, 1195.

Chemisches Verhalten. Weder Sonnenlicht unter Ausschluß der Luft, noch Luftzutritt unter Ausschluß des Lichtes wirken zersetzend auf Chloroform (SCHOORL, VAN DEN BERG, *C.* 1906 I, 442). Bei Gegenwart von wenig Luft erleidet Chloroform im Sonnenlicht Zersetzung gemäß der Gleichung $CHCl_3 + O = COCl_2 + HCl$, in Gegenwart eines Luftüberschusses

[1]) Berichtigung nach Literatur-Schlußtermin: BECKMANN, WAENTIG, *Z. a. Ch.* 67, 34.

gemäß der Gleichung $2CHCl_3 + 5O = 2CO_2 + H_2O + 3Cl_2$ (SCHOORL, VAN DEN BERG, *C.* 1905 II, 1623). Durch einen geringen Zusatz von Alkohol wird die Haltbarkeit des Chloroforms erhöht (vgl. ADRIAN, *C.* 1903 II, 306). — Beim Durchleiten von $CHCl_3$ durch ein dunkelrot glühendes, mit Asbest gefülltes Rohr, entstehen HCl, C_6Cl_6, C_2Cl_6 und wenig C_2Cl_4 (RAMSAY, YOUNG, *J.* 1886, 628; vgl. auch SOUBEIRAN, *A. ch.* [2] 48, 133; LÖB, *Z. El. Ch.* 7, 908). Beim Durchleiten der Dämpfe von $CHCl_3$ und Jod [1%] durch ein rotglühendes, mit Bimsstein gefülltes Rohr entstehen C_2Cl_4, C_2Cl_6, CCl_4, C_2HCl_5, ein Chlorid C_4Cl_6 [flüssig, Kp: 210°] und Perchlorbenzol C_6Cl_6 (BESSON, *C. r.* 116, 103). Chloroform liefert beim Überleiten über erhitztes Titanoxyd CO und HCl neben $TiCl_4$; als Nebenprod. tritt bisweilen Hexachlorbenzol auf (RENZ, *B.* 39, 249). Liefert unter dem Einfluß der stillen elektrischen Entladung Hexachloräthan neben anderen Produkten (LOSANITSCH, *B.* 42, 4398). — Wandert bei der Elektrolyse einer wäßr. Suspension (und Lösung) zur Anode und bildet dort durch anodische Zers. etwas HCl (BOTTAZZI, *R. A. L.* [5] 18 II, 133). — Chloroform löst Ozon zu einer blauen Flüssigkeit, wird aber bald dadurch zu Phosgen oxydiert (HARRIES, *A.* 342, 340; ERDMANN, *A.* 362, 148). Beim Überleiten eines Gemisches von Chloroformdampf mit Luft über eine KOH-Schicht entsteht Phosgen (MOSSLER, *M.* 29, 573). Erhitzt man Chloroform mit Chlorsulfonsäure auf 120°, so entstehen Phosgen, HCl und SO_2 (DEWAR, CRANSTON, *Z.* 1869, 734). Bei der Einw. von Kaliumdichromat und konz. Schwefelsäure auf Chloroform entstehen Phosgen und Chlor (EMMERLING, LENGYEL, *A. Spl.* 7, 101). Bei der Einw. von NaOCl entstehen HCO_2Na, Na_2CO_3, NaCl und CCl_4, durch NaOBr entstehen CCl_3Br, CBr_4 und andere Produkte, durch NaOI entstehen CCl_3I und CCl_2I_2 (DEHN, *Am. Soc.* 31, 1225). — Chloroform reagiert beim Erhitzen mit amorphem As im Rohr auf 160° unter B. von $AsCl_3$, HCl-Gas und amorphem Kohlenstoff (AUGER, *C. r.* 145, 809). Zerfällt beim Überleiten über reduziertes Ni in Gegenwart von überschüssigem Wasserstoff bei 210° in HCl und Kohle (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 138, 409). Leitet man Chloroformdämpfe über Kupfer bei Rotglut, so entsteht Acetylen (BERTHELOT, *C. r.* 50, 805). Auch beim Erhitzen von $CHCl_3$ mit Kaliumamalgam entwickelt sich Acetylen (KLETZINSKY, *Z.* 1866, 127). Bei der Einw. von Natrium und wenig Alkohol auf $CHCl_3$ entstehen Wasserstoff, Kohlenoxyd, Methan sowie braune amorphe Produkte (HARDY, *A. ch.* [3] 65, 340). Reagiert mit einer Lösung von Natriumammonium in flüssigem Ammoniak in komplizierter Weise unter Bildung von Methan, etwas Äthylen und Acetylen, NaCl, Natriumamid und Natriumcyanid (CHABLAY, *C. r.* 140, 1262). Mit Zinkstaub und wäßr. Alkohol reagiert $CHCl_3$ energisch unter Bildung von CH_4 (SABANEJEW, *B.* 9, 1810). Mit Zinkstaub in alkoholischem Ammoniak entstehen CH_2Cl_2 und CH_4 (PERKIN, *Z.* 1868, 714). Beim Erhitzen mit Kupfer, Wasser und KI oder auch nur mit Wasser und KI entstehen Methan, Wasserstoff, CO und CO_2 (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 51, 57). — Beim Erhitzen von $CHCl_3$ mit Brom auf 225—275° entstehen CCl_3Br, CCl_2Br_2, $CClBr_3$ (BESSON, *C. r.* 114, 222). Chloroform wird beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,9) größtenteils in Methylenjodid umgewandelt (LIEBEN, *Z.* 1868, 712). Bei längerem Erhitzen von $CHCl_3$ mit Wasser auf 225° erfolgt Spaltung in Ameisensäure, CO und HCl (ANDRÉ, *J.* 1886, 627). Die Zers. des Chloroforms durch Ätzalkalien führt zur Bildung von HCl, Ameisensäure (DUMAS, *A. ch.* [2] 56, 120), Kohlenoxyd (GEUTHER, *A.* 123, 121; DESGREZ, *C. r.* 125, 780; THIELE, DENT, *A.* 302, 273) sowie Äthylen (MOSSLER, *M.* 29, 573). Zeitliche Verfolgung der Reaktion mit alkoh. Kali: SAUNDERS, *C.* 1901 I, 92. Bei 6stündigem Erhitzen von $CHCl_3$ mit wäßrigem Ammoniak auf 200—225° entstehen Ameisensäure, HCl und CO (ANDRÉ, *J.* 1886, 627). Chloroform und Ammoniak setzen sich bei Rotglut um in Blausäure und Salzsäure (HEINTZ, *A.* 100, 369). Bei der Einw. von Natriumamid auf Chloroform entstehen Cyannatrium, Ammoniak und NaCl (MEUNIER, DESPARMET, *C. r.* 144, 273; *Bl.* [4] 1, 342). — Schwefelsäureanhydrid und Chloroform geben: CO, SO_2, HCl und $S_2O_5Cl_2$ (ARMSTRONG, *Z.* 1870, 247). — Erhitzen mit Calciumjodid bewirkt partielle Umwandlung in Jodoform (SPINDLER, *A.* 231, 263). Chloroform liefert mit $AlCl_3$ ein Additionsprod., welches eine gummiartige, sehr hygroskopische Masse darstellt; durch Wasser wird daraus Chloroform regeneriert (BÖESEKEN, *R.* 22, 306). Chloroform bleibt auch beim Erhitzen mit $AlCl_3$ unzersetzt (POURET, *Bl.* [3] 25, 194). Mit $AlBr_3$ reagiert es lebhaft unter Bildung von $CHBr_3$ (POURET, *Bl.* [3] 25, 191). — Bei der Reaktion von Chloroform auf Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ entsteht Triphenylmethan (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 489). Chloroform gibt beim Stehen mit alkoholischem Natriumäthylat bei gewöhnlicher Temperatur Orthoameisensäureester, ohne daß ein Carbonat gebildet wird (NEF, *A.* 308, 330; vgl. WILLIAMSON, *A.* 92, 346). Beim Kochen mit Kalilauge und Mercaptan entstehen $CH_2[S \cdot C_2H_5]_2$ und $CH[S \cdot C_2H_5]_3$ (BAUMANN, *B.* 19, 2811). Beim Kochen von Chloroform mit Acetylnitrat wird Chlorpikrin gebildet (PICTET, KHOTINSKY, *B.* 40, 1165). Bei der Einw. von Chloroform auf Phenol in alkalischer Lösung entstehen o- und p-Oxybenzaldehyd (REIMER, TIEMANN, *B.* 9, 824). Beim Erhitzen von Chloroform mit primären Aminen in Gegenwart von alkoh. Kalilauge entstehen Isonitrile (HOFMANN, *B.* 3, 767). Chloroform übt auf die Bildung von Alkyl- und Arylmagnesiumhalogeniden aus Alkyl- und Aryl-

halogeniden und Mg in Äther eine hemmende Wirkung aus (REYCHLER, *Bl.* [3] 35, 803, 1081; *C.* 1907 I, 455). Chloroform reagiert mit $C_6H_5 \cdot MgBr$ unter B. von Triphenylmethan (REYCHLER, *Bl.* [3] 35, 738).

Physiologisches Verhalten. Chloroform bewirkt Anästhesie (SIMPSON, *A.* 65, 121). Bei der Chloroform-Narkose wird der Kohlenoxyd-Gehalt des Blutes vermehrt; Chloroform scheint daher im Organismus teilweise in Kohlenoxyd überzugehen (DESGREZ, NICLOUX, *C. r.* 126, 758). — Ausführlicher Literatur-Nachweis über das physiologische Verhalten des Chloroforms in ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. I, 1. Hälfte (Berlin 1911), S. 31—33. — Koagulierende Wirkung auf Proteinstoffe: LOEW, ASÖ, *C.* 1902 II, 388.

Verwendung. Chloroform findet Verwendung als Anästheticum, als bakterizides Agens (z. B. bei Darst. von Lymphe), sowie als Lösungsmittel für Öle, Harze u. dgl. — Das offizinelle Chloroform enthält 99,0—99,4 % reines $CHCl_3$ neben 1,0—0,6 % absolutem Alkohol.

Nachweis. Beim Eingießen von $CHCl_3$ in ein Gemenge von Anilin und alkoholischem Kali und Erwärmen tritt der heftige Geruch des Phenylcarbylamins auf (HOFMANN, *B.* 3, 769). Kocht man 0,1 g $CHCl_3$ mit 0,3 g Resorcin, 3 ccm Wasser und 3 Tropfen Natronlauge (von 10 %), so wird die Flüssigkeit gelbrot und fluoresziert gelbgrün (SCHWARZ, *Fr.* 27, 668). $^1/_2$ ccm einer 5 %igen Thymollösung mit einem Tropfen $CHCl_3$ und etwas Pottasche im Kochen gehalten, gibt Gelb mit rötlichem Schein, auf Zusatz von 1 ccm H_2SO_4 prachtvolles Violett, auf weiteren Wasserzusatz Blau (DUPONY, *Chem. N.* 88, 37).

Prüfung. Chloroform darf beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen. Mit Chloroform geschütteltes Wasser darf Lackmus nicht röten und mit $AgNO_3$ keine Trübung geben. Schüttelt man Chloroform mit Wasser und Jodzinkstärkelösung, so darf weder das Chloroform gefärbt, noch die Stärkelösung gebläut werden. Konz. Schwefelsäure darf sich beim Schütteln mit Chloroform nicht färben. Chloroform soll nicht erstickend riechen. Versetzt man Chloroform mit einer benzolischen Anilinlösung, so darf keine Trübung entstehen. Alkoholfreies Chloroform darf Permanganatlösung nicht entfärben. Versetzt man alkoholfreies (vgl. VAN DER HARST, *C.* 1907 I, 368) Chloroform mit Neßlers Reagens, so darf sich letzteres nicht färben (vgl. BÖCKMANN-LUNGE, Chem.-techn. Unters.-Methoden, 5. Aufl., Bd. III [Berlin 1905] S. 818; Deutsches Arzneibuch, 5. Ausg., S. 118). Über Nachweis und Bestimmung des Alkohols in Chloroform s. ferner: BÉHAL, FRANÇOIS, *C.* 1897 I, 1258; RUSCONI, *C.* 1909 II, 67; NICLOUX, *Bl.* [3] 35, 330.

Quantitative Bestimmung. Man erwärmt Chloroform mit Fehlingscher Lösung und bestimmt das entstandene Kupferoxydul (BAUDRIMONT, *Z.* 1869, 728). Man erhitzt das Chloroform im zugeschmolzenen Rohre auf 100° mit konz. Kalilauge und Alkohol und bestimmt die Menge des gebildeten KCl (DE SAINT-MARTIN, *C. r.* 106, 494; COUTELLE, *J. pr.* [2] 73, 84). Bestimmung der Menge gasförmigen Chloroforms in Gemischen mit Luft: HARCOURT, *Soc.* 75, 1065. Bestimmung von kleinen Mengen Chloroforms, insbesondere in der Luft und im Blut: NICLOUX, *C. r.* 142, 163; *Bl.* [3] 35, 321.

Hydrat $CHCl_3 + 18H_2O$. *B.* Durch Mischen von Chloroform und Wasser bei 0° (CHANCEL, PARMENTIER, *C. r.* 100, 27). — Sechsseitige Krystalle. Schmilzt bei +1,6°, dabei in die Komponenten zerfallend.

Verbindung $CHCl_3 + 2H_2S + 19$ bis $20H_2O$ (vgl. DE FORCRAND, *C. r.* 135, 1345). *B.* Man leitet bei 0° H_2S in ein Gemenge von $CHCl_3$ und Wasser (LOIR, *J.* 1852, 560; DE FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 12). — Reguläre Krystalle. Spez. Gew.: 1,05. Riecht unangenehm. Unlöslich in kaltem Wasser oder $CHCl_3$. Leicht zersetzbar.

Verbindung $C_2H_4Cl_2Pt$ (Äthylen-Platinchlorür ?). *B.* Durch mehrtägiges Kochen von Platinchlorwasserstoffsäure mit Choroform, Abgießen der Lösung vom dickflüssigen, dunkelbraunen Rückstande, Aufnehmen des Rückstandes aus der Chloroformlösung in Äther und Verdunstenlassen letzterer Lösung über Ätznatron im Vakuum (PRANDTL, K. A. HOFMANN, *B.* 33, 2982). — Hellgelbe Nadeln aus Toluol; zersetzt sich oberhalb 140°; licht- und luftbeständig.

Möglicherweise identisch mit vorstehender Verbindung ist das Äthylenplatinchlorür $C_2H_4Cl_2Pt$ aus Äthylen (s. Syst. No. 11).

Fluortrichlormethan CCl_3F. *B.* Aus CCl_4 durch Einw. von SbF_3 und Brom bei 45° bis 50° (SWARTS, *B.* 26 Ref., 291). — Kp: 24,9°; $D^{17,2}$: 1,4944; $n^{18,5}$: 1,3865.

Tetrachlormethan, Kohlenstofftetrachlorid, Tetrachlorkohlenstoff CCl_4. *Literatur:* MARGOSCHES, Der Tetrachlorkohlenstoff (AHRENSsche Sammlung Chemischer und Chemisch-technischer Vorträge Bd. 10, Heft 5—7; Stuttgart 1906).

B. Aus Kohle und Chlorschwefel oberhalb 900° in Gegenwart von Chlorüberträgern (COMBES, D. R. P. 204942; *C.* 1909 I, 326). Aus Koks, NaCl und SiO_2 im elektr. Ofen (MACHALSKE, *Elektrochemische Zeitschrift* 10, 265). Durch Einw. von Chlor auf Methan (DUMAS, *A.* 33, 187). Aus Chloroform und Chlor im Sonnenlicht (REGNAULT, *A.* 33, 332). Durch Erhitzen von Chloroform mit ClI auf 165° (FRIEDEL, SILVA, *Bl.* [2] 17, 537). Beim all-

mählichen Versetzen von 1 Tl. $AlCl_3$ mit 50 Tln. Perchlormethylformiat $CCl_3\cdot O\cdot COCl$ (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] **36**, 306). Beim Leiten eines Gemisches von Chlor und Schwefelkohlenstoff-Dampf durch ein glühendes mit Porzellanstücken gefülltes Rohr (KOLBE, *A.* **45**, 42; **54**, 146). Aus Aceton und alkalischer Natriumhypochlorit-Lösung (ROBINEAU, ROLLIN, *B.* **27** Ref. 396). Aus Chloral durch Einw. von Chlor im Sonnenlicht (GAUTIER, *C. r.* **101**, 1161; *Bl.* [2] **45**, 86). Tritt häufig bei der erschöpfenden Chlorierung hochmolekularer Kohlenwasserstoffe (durch Erhitzen mit $SbCl_5$ und etwas Jod) auf (HARTMANN, *B.* **24**, 1011).

Darst. Durch Behandeln von CS_2 mit Chlor in Gegenwart von Chlorüberträgern, wie Jod (H. MÜLLER, *Soc.* **15**, 41; W. H. und J. D. LEVER, SCOTT, *Ch. Z.* **15**, 707), Eisen und etwas Jod (SERRA, *G.* **29** II, 353), Antimonpentachlorid (HOFMANN, *A.* **115**, 264), Aluminiumchlorid (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] **19**, 262). Durch Digerieren von CS_2 mit S_2Cl_2 in Gegenwart von etwas Eisenpulver (MÜLLER & DUBOIS, D. R. P. 72999; Frdl. III, 8). — Reinigung (Entfernung von Schwefelkohlenstoff): SCHMITZ, DUMONT, *Ch. Z.* **21**, 511.

Physikalische Eigenschaften. Wasserhelle, ätherisch riechende, nicht brennbare Flüssigkeit. Erstarrt bei —19,5° unter 210 Atm.; bei 0° unter 620 Atm.; bei 19,5° unter 1160 Atm. (AMAGAT, *J.* **1887**, 150). Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Druck: TAMMANN, *Ann. d. Physik* [N. F.] **66**, 489. Kp_{760}: 76,74° (korr.) (THORPE, *Soc.* **37**, 199; YOUNG, *Soc.* **59**, 912). Kp_{754}: 76,7° (unkorr.) (LINEBARGER, *Am.* **18**, 439). — D_4^0: 1,63195 (THORPE, *Soc.* **37**, 199). D^0: 1,63255; $D^{11,48}$: 1,59852 (YOUNG, *Soc.* **59**, 913). D_4^{20}: 1,59472 (PATTERSON, THOMSON, *Soc.* **93**, 371). D_4^{25}: 1,58828 (LINEBARGER, *Am.* **18**, 441). $D_4^{2,5}$: 1,6084; $D_4^{76,6}$: 1,4802 (R. SCHIFF, *A.* **220**, 96). $D^{10,1}$: 1,6058; D^{12}: 1,598 (GLADSTONE, *Soc.* **59**, 292). — 100 g Wasser lösen bei 0° 0,097 g, bei 10° 0,083 g, bei 20° 0,080 g, bei 30° 0,085 g (REX, *Ph. Ch.* **55**, 365). Wärmetönung beim Vermischen von Kohlenstofftetrachlorid mit verschiedenen organischen Flüssigkeiten: TIMOFEJEW, *C.* **1905** II, 429. Siedepunkte und Dampfdrucke für Gemische von Kohlenstofftetrachlorid mit Benzol: YOUNG, FORTEY, *Soc.* **83**, 61; SCHREINEMAKERS, *Ph. Ch.* **47**, 445; **48**, 257; *C.* **1905** II, 531; ROSANOFF, EASLEY, *Am. Soc.* **31**, 970; *Ph. Ch.* **68**, 662; mit Alkohol: SCH., *Ph. Ch.* **47**, 445; **48**, 257; *C.* **1905** II, 531; mit Schwefelkohlenstoff: R., E., *Am. Soc.* **31**, 981; *Ph. Ch.* **68**, 677; mit Benzol und Alkohol: SCHREINEMAKERS, *Ph. Ch.* **47**, 445; **48**, 257; *C.* **1905** II, 531. Brechungsindices der Gemische von Kohlenstofftetrachlorid mit Aceton: BEYTHIEN, HENNICKE, *P. C. H.* **48**, 1006. Viscosität der Gemische von Kohlenstofftetrachlorid mit Benzol und mit Alkohol: FINDLAY, *Ph. Ch.* **69**, 203. — Molekulare Gefrierpunktserniedrigung: 299° (WARNTIG, *Ph. Ch.* **68**, 547). Molekulare Siedepunktserhöhung 48,8° (BECKMANN, *Ph. Ch.* **58**, 555). — n_D^{20}: 1,4630 (BEYTHIEN, HENNICKE, *P. C. H.* **48**, 1006); $n_D^{10,5}$: 1,4661, n_D^{12}: 1,4674 (GLADSTONE, *Soc.* **59**, 292). Refraktion und Dispersion: GLADSTONE, *Soc.* **59**, 295; GORKE, KÖPPE STAIGER, *B.* **41**, 1163. Absorptionsspektrum: SPRING, *R.* **16**, 1. Ultrarotes Absorptionsspektrum: IKLÉ, *C.* **1904** II, 15. — Dampfdruck bei —18,1° 11,25 mm, bei —9,3° 19,4 mm bei +0,05° 33,0 mm, bei 8,9° 52,45 mm, bei 16,95° 77,7 mm, bei 29,6° 137,15 mm, bei 49,6° 302,7 mm, bei 77,15° 769,5 mm (YOUNG, *Soc.* **59**, 914°) Dampfdruck bei 0° 33,4 mm, bei 10° 56,3 mm, bei 20° 91,3 mm, bei 30° 141,1 mm (REX, *Ph. Ch.* **55**, 358). Dampfdruck bei 33° 158 mm, bei 44,3° 250 mm, bei 62,25° 480 mm, bei 76,55° 764,5 mm (SCHREINEMAKERS, *Ph. Ch.* **47**, 446). Dampfdruck bei adiabatischer Ausdehnung: GARDNER, *C.* **1905** I, 1294. — Kompressibilität: RICHARDS, STULL, *Am. Soc.* **26**, 399; *Ph. Ch.* **49**, 1; RITZEL, *Ph. Ch.* **60**, 322. Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: R. SCHIFF, *A.* **223**, 72. Oberflächenspannung und Binnendruck: RENARD, GUYE, *C.* **1907** I, 1478; WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 387, 390; vgl. TRAUBE, *Ann. d. Physik* [4] **22**, 540; *Ph. Ch.* **68**, 293. Viscosität: THORPE, RODGER, *Transact. Royal Soc.* A **185**, 494; vgl. BRILLOUIN, *A. ch.* [8] **18**, 205. — Molekulare Verbrennungswärme für flüssiges CCl_4 bei konstantem Druck: 37,3 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [6] **28**, 133; s. auch THOMSEN, *Thermochem. Unt.* **2**, 339; *Ph. Ch.* **52**, 343). Spez. Wärme bei 20°: 0,207 (TIMOFEJEW, *C.* **1905** II, 429). Ausdehnungskoeffizient: THORPE, *Soc.* **37**, 199; vgl. WALDEN, *Ph. Ch.* **65**, 153. Kritische Temperatur: 292,5° (AVENARIUS, *Ann. d. Physik* **151**, 215); 285.3° (PAWLEWSKY, *B.* **16**, 2633); 284,9° (SCHMIDT, *A.* **266**, 285); 259,5° (VESPIGNANI, *G.* **33** I, 77). Kritische Dichte: TEICHNER, *Ann. d. Physik* [4] **13**, 595. — Dielektrizitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309; TURNER, *Ph. Ch.* **35**, 428; VELEY, *C.* **1906** I, 430; KAHLENBERG, ANTHONY, *C.* **1906** II, 1818; GORKE, KÖPPE, STAIGER, *B.* **41**, 1163. Ionisation des Dampfes durch Radiumstrahlen: KLEEMAN, *C.* **1907** II, 127; durch sekundäre γ-Strahlen: KLEEMAN, *C.* **1909** II, 1195; durch X-Strahlen: CROWTHER, *C.* **1909** I, 1379.

Chemisches Verhalten. Werden die Dämpfe von Kohlenstofftetrachlorid durch ein glühendes Rohr geleitet, so entstehen Chlor, C_2Cl_4 und C_2Cl_6 (KOLBE, *A.* **54**, 147; vgl. auch LÖB, *Z. El. Ch.* **7**, 903). Beim Durchleiten mit Wasserstoff durch ein bis unterhalb Rotglut erhitztes mit Bimsstein gefülltes Rohr entstehen $CHCl_3$, CH_2Cl_2, C_2Cl_4 und C_2Cl_6 (BESSON, *C. r.* **118**, 1347; vgl. STÄDELER, *A. Spl.* **7**, 168); bei Rotglut entstehen Methan und Äthylen (BERTHELOT, *A. ch.* [3] **51**, 50). Liefert beim Überleiten über reduziertes

Nickel in Gegenwart von überschüssigem Wasserstoff bei 270° HCl und C_2Cl_6 (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 138, 409). Dieselben Produkte entstehen aus CCl_4 in Gegenwart von Wasserstoff unter dem Einfluß der stillen elektrischen Entladung (LOSANITSCH. *B.* 42, 4399). — Reagiert mit amorphem Arsen bei 160° im Rohr unter Bildung von $AsCl_3$ und C_2Cl_6 (AUGER, *C. r.* 145, 809). Liefert, beim Erhitzen mit Kupfer auf 120° oder mit molekularem Silber auf 200° C_2Cl_6 (RADZISZEWSKI, *B.* 17, 834 Anm. 1; GOLDSCHMIDT, *B.* 14, 928). Mit amalgamiertem Aluminium erfolgt Bildung von C_2Cl_6 bereits bei 70° (HOFMANN, SEILER, *B.* 38, 3058). — Läßt sich durch Zink und Schwefelsäure zunächst zu Chloroform reduzieren (GEUTHER, *A.* 107, 214). Geht bei der Einw. von Kaliumamalgam und Wasser in Methan über (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 51, 48). Reagiert mit einer Lösung von Natriumammonium in flüssigem Ammoniak in komplizierter Weise unter B. von Methan, etwas N_2, NaCl und NaCN (CHABLAY, *C. r.* 140, 1263). — Gibt beim Erhitzen (8 Std.) mit konz. alkoholischer Kalilauge auf 100° außer CO Orthoameisensäureester; Bildung von K_2CO_3 findet dabei nicht statt (NEF, *A.* 308, 330). Beim Erhitzen mit 5 Mol.-Gew. konz. Jodwasserstoffsäure auf 130° entsteht CHI_3 (WALFISZ, *Bl.* [3] 7, 256). Beim Erhitzen von CCl_4 mit viel Wasser auf 250° entsteht CO_2; mit wenig Wasser entsteht zunächst $COCl_2$ (GOLDSCHMIDT, *B.* 14, 928). Schwefelsäureanhydrid bezw. rauchende Schwefelsäure verwandelt CCl_4 in $COCl_2$ (SCHÜTZENBERGER, *Z.* 1869, 631; vgl. ARMSTRONG, *J. pr.* [2] 1, 245; ERDMANN, *B.* 26, 1992). Phosphorsäureanhydrid wirkt bei 200° ein unter B. von $COCl_2$ und CO_2 (GUSTAVSON, *Z.* 1871, 615). Beim Erhitzen mit Schwefel auf 220° entstehen hauptsächlich CS_2 und S_2Cl_2 (KLASON, *B.* 20, 2383). — Liefert bei mehrtägigem Kochen mit Hydrazinhydrat im NH_3-Strom salzsaures Triaminoguanidin (STOLLÉ, *B.* 37, 3548). — Reagiert mit flüssigem Siliciumwasserstoff Si_2H_6 (Disilicoäthan) unter Explosion, Bildung von HCl, amorphem Kohlenstoff und Silicium (MOISSAN, SMILES, *Bl.* [3] 27, 1197). Beim Glühen von Metalloxyden (z. B. Al_2O_3, MgO) im Strome von CCl_4 entstehen Metallchloride ($AlCl_3$, $MgCl_2$) (LOTH. MEYER, *B.* 20, 682). Wird von $AlBr_3$ bei 100° in CBr_4 übergeführt (GUSTAVSON, *Bl.* [2] 34, 322; 36, 556). Die Umwandlung von CCl_4 in CI_4 gelingt durch Behandeln mit CaI_2 bei 75° (SPINDLER, *A.* 231, 264) oder mit BI_3 bei 80—90° (MOISSAN, *C. r.* 113, 20) oder mit AlI_3 in CS_2 (GUSTAVSON, *A.* 172, 173). Einw. von Selencadmium: v. BARTAL, *Ch. Z.* 30, 1044. — Bei der Reaktion zwischen Kohlenstofftetrachlorid und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ entsteht hauptsächlich Triphenylchlormethan (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 502; GOMBERG, *B.* 33, 3144). Bei der Einw. von Chlorbenzol auf Kohlenstofftetrachlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ erhielten NORRIS, GREEN (*Am.* 26, 492), NORRIS, TWIEG (*Am.* 30, 392) 4.4′- und 2.4′-Dichlor-benzophenonchlorid $(C_6H_4Cl)_2CCl_2$; dagegen beobachteten GOMBERG, CONE (*B.* 37, 1635; 39, 1465, 3280) bei dieser Reaktion die Entstehung von viel o.p′.p″- und wenig p.p′.p″-Trichlor-triphenylmethylchlorid $(C_6H_4Cl)_3CCl$. Bei der Reaktion mit Brombenzol erhielten NORRIS, GREEN (*Am.* 26, 493) 4.4′-Dibrom-benzophenonchlorid, GOMBERG, CONE (*B.* 39, 3283) hingegen viel p.p′.p″- und wenig o.p′.p″-Tribrom-triphenylmethylchlorid. Aus o-Dichlorbenzol, Kohlenstofftetrachlorid und $AlCl_3$ entsteht 3.4.3′.4′-Tetrachlor-benzophenonchlorid und etwas 3.4-Dichlor-benzenylchlorid $C_6H_3Cl_2 \cdot CCl_3$ (BÖESEKEN, *R.* 27, 8). Analog verläuft die Reaktion mit m- und mit p-Dichlorbenzol (BÖESEKEN, *R.* 27, 8; NORRIS, GREEN, *Am.* 26, 498; NORRIS, TWIEG, *Am.* 30, 395). Beim Erhitzen von CCl_4 mit Phenol auf 150° entsteht Aurin (HEUMANN, D. R. P. 68976; Frdl. III, 103). Beim Erhitzen mit Phenol und alkoholischem Natron auf 100° entstehen o- und p-Oxybenzoesäure (REIMER, TIEMANN, *B.* 9, 1285). Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali und Anilin entsteht Phenylcarbylamin $C_6H_5 \cdot NC$ (KRAFFT, MERZ, *B.* 8, 1298). Liefert mit tert.-aromatischen Aminen bei Gegenwart von $AlCl_3$ Triphenylmethanfarbstoffe (HEUMANN, D. R. P. 66511; Frdl. III, 102).

Physiologisches Verhalten. Kohlenstofftetrachlorid bewirkt Anästhesie (J. H. SIMPSON, *A.* 65, 122). Toxische Eigenschaften: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, *C.* 1906 I, 1279; Konsortium für elektrochem. Industrie, *Ch. Z.* 32, 529.

Verwendung. Kohlenstofftetrachlorid findet technische Anwendung als Lösungsmittel für Fette, Öle, Harze u. dgl. (vgl. UTZ, *C.* 1905 I, 1526; ANDÉS, *C.* 1905 II, 364).

Prüfung. Gehalt technischer Präparate an CS_2 und C_2Cl_6: RICHARDSON, FORREST, *C.* 1905 I, 1479; RADCLIFFE, *C.* 1909 I, 1907.

Verbindung $CCl_4+2H_2S+23H_2O$. Reguläre Oktaeder. Sublimiert bei gewöhnlicher Temperatur. Ziemlich beständig (DE FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 19).

Verbindung $CCl_4+2H_2Se+23H_2O$. Oktaedrische Krystalle (DE FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 64).

Kohlenstofftetrachlorid bildet „gemischte Hydrate" mit Acetylen, Äthylen, CO_2 und SO_2 (DE FORCRAND, THOMAS, *C. r.* 125, 109).

Brommethan, Methylbromid CH_3Br. *B.* Beim Erhitzen der Kakodylsäureverbindung $(CH_3)_2AsO(OH) \cdot HBr$ (BUNSEN, *A.* 46, 44). Aus Holzgeist, Brom und Phosphor (PIERRE, *A.* 56, 146). Quantitativer Verlauf der Bildung aus Methylalkohol und PBr_3: WALKER,

Johnson, *Soc.* **87**, 1592. Ein Gemisch aus 3 Mol.-Gew. wäßr. Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) und 1 Mol.-Gew. Methylalkohol wird langsam destilliert (Norris, *Am.* **38**, 639). Durch Einw. von $AlBr_3$ auf Methylchlorid (Pouret, *C. r.* **130**, 1192; *Bl.* [3] **25**, 193). — *Darst.* aus Methylalkohol, rotem Phosphor und Brom: Steinkopf, Frommel, *B.* **38**, 1865. — Farblos; bei gewöhnlicher Temp. gasförmig (B., *A.* **46**, 44). $Kp_{757,6}$: 4,5° (Merrill, *J. pr.* [2] **18**, 294). Bleibt beim Abkühlen durch ein Gemisch von fester Kohlensäure und Äther vollkommen flüssig und leicht beweglich; erstarrt in flüssiger Luft zu einer krystallinen Masse (S., F., *B.* **38**, 1868). D_0^0: 1,732 (M., *J. pr.* [2] **18**, 294). Das flüssige Brommethan ist mit Alkohol, Äther, Chloroform und CS_2 mischbar (M., *J. pr.* [2] **18**, 295). Oberflächenspannung und Binnendruck: Walden, *Ph. Ch.* **66**, 392. Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 184,71 Cal. (Thomsen, *Ph. Ch.* **52**, 343; vgl. auch Berthelot, *A. ch.* [5] **23**, 219). Spez. Wärme bei tiefen Temperaturen: Battelli, *R. A. L.* [5] **16** I, 252; *C.* **1908** II, 1488. Ionisation des Dampfes durch sekundäre γ-Strahlen: Kleeman, *C.* **1909** II, 1195. — Die Dämpfe des Brommethans sind nur in Berührung mit einer Flamme brennbar (M., *J. pr.* [2] **18**, 295). Wird durch Brom und Eisen im Wasserbade nicht weiter bromiert (Kronstein; vgl. V. Meyer, Petrenko-Kritschenko, *B.* **25**, 3305). Wird durch $AlBr_3$ bei 180° nicht angegriffen (Gustavson, *J. pr.* [2] **34**, 161). Geschwindigkeit der Reaktion zwischen CH_3Br und $Na_2S_2O_3$: Slator, *Soc.* **85**, 1295; Slator, Twiss, *Soc.* **95**, 99.

Hydrat: $CH_3Br+20(?)H_2O$. Krystallinisch (Merrill, *J. pr.* [2] **18**, 296).

Chlorbrommethan CH_2ClBr. *B.* Aus CH_2ClI und Brom (Henry, *J. pr.* [2] **32**, 431). Beim Überleiten von CH_3Cl und Brom über schwach rotglühenden Bimsstein (Besson, *B.* **25** Ref., 15). — Bleibt bei —55° flüssig. Kp: 68—69°; spez. Gew.: 1,9907 bei 19° (H.); 1,90 bei 15° (B.). Bei Einw. von methylalkoh. Ammoniak entstehen $(CH_2)_6N_4 \cdot HBr$. NH_4Cl und NH_4Br (Delépine, *Bl.* [3] **11**, 549).

Fluorchlorbrommethan $CHClBrF$. *B.* Durch Erwärmen von $CHClBr_2$ mit SbF_3 und Brom auf 60° (Swarts, *B.* **26** Ref., 782). — Bleibt bei —65° flüssig. Kp: 38°. D^{16}: 1,9058.

Dichlorbrommethan $CHCl_2Br$. *B.* Beim Behandeln von Dichlorbromacetaldehydhydrat mit Kalilauge (Jacobsen, Neumeister, *B.* **15**, 601). Aus CH_2Cl_2 und (1 Mol.) Brom bei 220° (Arnhold, *A.* **240**, 207). — Flüssig. Kp: 91—92°; spez. Gew.: 1,9254 bei 15° (J., N.).

Trichlorbrommethan CCl_3Br. *B.* Beim Erhitzen von $CCl_3 \cdot SO_2Br$ mit Alkohol auf 100° (Löw, *Z.* **1869**, 624). Bei der Einw. von Brom auf Chloroform (Paternò, *J.* **1871**, 259; Friedel, Silva, *Bl.* [2] **17**, 538) oder auf trichloressigsaures Kalium bei 120° (Hoff, *B.* **10**, 678). — Flüssig (Löw, *Z.* **1869**, 624). Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei —21° (Besson, *B.* **25** Ref., 188). Kp: 104,07° (korr. und reduziert) (Thorpe, *Soc.* **37**, 203). D_0^4: 2,05496 (Thorpe, *Soc.* **37**, 203). Oberflächenspannung und Binnendruck: Walden, *Ph. Ch.* **66**, 392. Ausdehnungskoeffizient: Thorpe, *Soc.* **37**, 204.

Verbindung $CCl_3Br+2H_2S+23H_2O$. Krystalle (de Forcrand, *A. ch.* [5] **28**, 22).

Dibrommethan, Methylenbromid CH_2Br_2. *B.* Durch Zugießen von Brom zu unter Wasser befindlichem CH_2I_2 (Butlerow, *A.* **111**, 251; Henry, *A. ch.* [5] **30**, 267). Aus CH_3Br und Brom bei 250° (Steiner, *B.* **7**, 507). Durch Einw. von $AlBr_3$ auf Dichlormethan (Pouret, *C. r.* **130**, 1192; *Bl.* [3] **25**, 193). Aus Polyoxymethylen und PBr_5 oder PCl_3Br_2 bezw. einem Gemisch molekularer Mengen PCl_3 und trocknen Broms bei gewöhnlicher Temperatur (Henry, *C.* **1900** I, 1122). Beim Eintragen von Polyoxymethylen in auf 100° erhitztes $AlBr_3$ (Gustavson, *Ж.* **23**, 255). Bei der Elektrolyse von Bromessigsäure, neben anderen Produkten (Kaufler, Herzog, *B.* **42**, 3868). — Flüssig. Kp_{754}: 98,5° (korr.) (Henry, *A. ch.* [5] **30**, 268); Kp: 96,5—97,5 (korr.) (Perkin, *Soc.* **45**, 520). D_0^0: 2,493 (H., *A. ch.* [5] **30**, 268); D^0: 2,541 (Gustavson, *Ж.* **23**, 255); D_{15}^{15}: 2,4985; D_{25}^{25}: 2,47745 (Perkin, *Soc.* **45**, 520). 100 g Wasser lösen bei 0° 1,173 g, bei 10° 1,146 g, bei 20° 1,148 g, bei 30° 1,176 g Dibrommethan (Rex, *Ph. Ch.* **55**, 365). Tension des Dibrommethan-Dampfes bei 0° 11,5 mm, bei 10° 20,4 mm, bei 20° 34,7 mm, bei 30° 56,4 mm (Rex, *Ph. Ch.* **55**, 358). Oberflächenspannung und Binnendruck: Walden, *Ph. Ch.* **66**, 392. Ionisation des Dibrommethan-Dampfes durch Radiumstrahlen: Laby, *C.* **1907** II, 127; Kleeman, *C.* **1907** II, 127. — Liefert mit $SbCl_5$ CH_2Cl_2 und kein C_2H_2ClBr (H., *A. ch.* [5] **30**, 269). Mit PCl_5 entstehen bei 120—190° CCl_4 und CBr_4 (Höland, *A.* **240**, 229). Bei der Einw. auf Trimethylamin in Alkohol entsteht Brommethyltrimethylammoniumbromid (E. Schmidt, Litterscheid, *A.* **337**, 73).

Chlordibrommethan $CHClBr_2$. *B.* Beim Behandeln von Chlordibromacetaldehydhydrat mit Kalilauge (Jacobsen, Neumeister, *B.* **15**, 601). Beim Überleiten von CH_3Cl und Brom über schwach glühenden Bimsstein (Besson, *B.* **25** Ref., 15). Beim Behandeln von Dichlortetrabromaceton mit Ammoniakgas oder mit Baryt (Levy, Jedlička, *A.* **249**,

74). — Flüssig. Erstarrt bei —22°. Siedet bei 118—120° bei 730 mm unter geringer Zersetzung (L., J.). Spez. Gew.: 2,4450 bei 15° (J., N.).

Dichlordibrommethan CCl_2Br_2. *B.* Aus CH_2Cl_2 und (2 Mol.-Gew.) Brom bei 250° (ARNHOLD, *A.* **240**, 208). — Nadeln (BESSON, *B.* **25** Ref., 188). F: 38° (A.); F: 22° (B.). Kp: 150,2° (A.); Kp: ca. 135° (B.). D_0^0: 2,42 (B.).

Tribrommethan, Methenylbromid, Bromoform $CHBr_3$. *B.* Durch Einw. von Chloroform auf $AlBr_3$ (POURET, *C. r.* **130**, 1191; *Bl.* [3] **25**, 191). Aus Tetrabromkohlenstoff durch Einw. von (1 Mol.-Gew.) alkoh. Kalilauge oder alkoh. KCN-Lösung (NEF, *A.* **308**, 329). Bei der Einw. von Bromkalk auf Alkohol oder Aceton (DUMAS, *A. ch.* [2] **56**, 120). Bei der Einw. von Brom auf eine alkalische Lösung von Äpfelsäure oder Citronensäure (CAHOURS, *A. ch.* [3] **19**, 506). Aus Bromal und Kali (LOEWIG, *A.* **3**, 295). Bromoform wird als Nebenprodukt bei der Gewinnung von Brom aus den Mutterlaugen der Salinen erhalten und geht daraus in das käufliche Brom über (HERMANN, *A.* **95**, 211).

Darst. Man mischt Aceton mit der zehnfachen Menge 20 %iger Soda-Lösung und setzt nach und nach Brom zu, während das Gemenge auf 50° erwärmt wird (GÜNTHER, *J.* **1887**, 741). Durch Elektrolyse einer Lösung von KBr oder $CaBr_2$ in verd. Alkohol (Chem. Fabrik vorm. SCHERING, D. R. P. 29771; Frdl. I, 576; TRECHCINSKI, *C.* **1907** I, 13). Durch Elektrolyse einer verd. KBr-Lösung in Gegenwart von Aceton (COUGHLIN, *Am.* **27**, 63; E. MÜLLER, LOEBE, *Z. El. Ch.* **10**, 409).

Farblose Flüssigkeit von chloroformähnlichem Geruch und süßlichem Geschmack; sehr wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Äther löslich. Erstarrt bei 2,5° (THORPE, *Soc.* **37**, 201), bei 7,5° (WOLFF, SCHWABE, *A.* **291**, 242). F: 7,6° (STEUDEL, *Ann. d. Physik* [N. F.] **16**, 373); 7,8° (PERKIN, *Soc.* **45**, 533); 9° (W., SCH., *A.* **291**, 242). Kp: 151,2° (korr. und reduziert) (TH., *Soc.* **37**, 201); Kp_{751}: 146° (WOLFF, SCHWABE, *A.* **291**, 241); Kp_{330}: 120,3° (korr.) (P., *Soc.* **45**, 533); $Kp_{15,14}$: 46°; $Kp_{20,8}$: 50,6°; $Kp_{25,24}$: 54,6°; $Kp_{37,88}$: 61,8°; $Kp_{54,46}$: 68,2°; Kp_{760}: 150,5° (KAHLBAUM, *Siedetemp. und Druck*, S. 96). D_4^0: 2,83413 (THORPE, *Soc.* **37**, 201); $D^{14,5}$: 2,775 (SCHMIDT, *B.* **10**, 194); D_{15}^{15}: 2,9045; D_{25}^{25}: 2,88421 (PERKIN, *Soc.* **45**, 533); D^{19}: 2,891 (GLADSTONE, *Soc.* **59**, 293). D_4^{21}: 2,8899 (PATTERSON, THOMSON, *Soc.* **93**, 371). Löslichkeit in flüssiger CO_2: BUECHNER, *Ph. Ch.* **54**, 679. Kryoskopisches Verhalten in Anilin- und Dimethylanilinlösung: AMPOLA, RIMATORI, *G.* **27** I, 39, 58. Mol. Gefrierpunktsdepression: 144,3 (AMPOLA, MANUELLI, *R. A. L.* [5] **4** I, 382). n_D^{19}: 1,5980 (GLADSTONE, *Soc.* **59**, 293). Molekularrefraktion und -dispersion: GLADSTONE, *Soc.* **59**, 295. Kompressibilität: RICHARDS, STULL, *Am. Soc.* **26**, 399; *Ph. Ch.* **49**, 1. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 392. Innere Reibung und spezifisches Gewicht beim Schmelzpunkt: BECK, *Ph. Ch.* **48**, 650. Versuche über turbulente Reibung: BOSE, RAUERT, *C.* **1909** II, 407. Ausdehnungskoeffizient: THORPE, *Soc.* **37**, 204. Dielektrizitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309; TURNER, *Ph. Ch.* **35**, 428.

Zersetzung unter dem Einfluß von Luft und von Licht: SCHOORL, VAN DEN BERG, *C.* **1906** I, 441, 442, 696. Gibt bei der pyrogenen Zers. mittels des elektrischen Stromes Perbromäthylen, Perbromäthan und andere Produkte (JOIST, LÖB, *Z. El. Ch.* **11**, 939). Bromoform wird bei der Temp. der flüssigen Luft durch Kathodenstrahlen citrongelb bis chamois (GOLDSTEIN, *B.* **36**, 1979). Bei der Einw. von NaOCl auf Bromoform entstehen $CClBr_3$, CBr_4 und CCl_2Br_2 (?), bei Einw. von NaOBr entstehen CBr_4 und HCO_2Na, bei Einw. von NaOI entsteht CBr_3I (DEHN, *Am. Soc.* **31**, 1226). Bromoform reagiert bei 120—130° in einer CO_2-Atmosphäre heftig mit molekularem Silber, bei 200° entweicht reines Acetylen (NEF, *A.* **308**, 331). Bei der Einw. von Zinkstaub in Gegenwart von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung entstehen reichliche Mengen Acetylen (CAZENEUVE, *C. r.* **113**, 1054; *Bl.* [3] **7**, 69). Bei der Zers. des Bromoforms durch Alkalien entsteht Kohlenoxyd (HERMANN, *A.* **95**, 214; LONG, *A.* **194**, 23; DESGREZ, *C. r.* **125**, 780). Setzt sich kaum um mit $SnCl_4$ (GUSTAVSON, *Ж.* **23**, 255). Bildet mit Phenylmagnesiumbromid Triphenylmethan in einer Ausbeute von 25 % der Theorie (BODROUX, *C. r.* **138**, 92; *Bl.* [3] **31**, 585).

Bromoform wird arzneilich angewendet (vgl. STEPP, *P. C. H.* **31**, 111). Offizinelles Bromoform enthält ca. 96 % reines $CHBr_3$ und ca. 4 % absoluten Alkohol.

Nachweis und Bestimmung in Vergiftungsfällen: VITALI, *C.* **1901** I, 1067. Prüfung: Deutsches Arzneibuch, 5. Ausgabe (1910), S. 85.

Chlortribrommethan $CClBr_3$. *B.* Aus $CHCl_3$ und Brom bei 225—275° (BESSON, *B.* **25** Ref., 188). — Blätter. F: 55°. Kp: 160° D^{15}: 2,71.

Tetrabrommethan, Kohlenstofftetrabromid, Tetrabromkohlenstoff CBr_4. *B.* Aus Tetrachlorkohlenstoff und $AlBr_3$ bei 100° (GUSTAVSON, *Ж.* **13**, 286). Durch Übergießen eines Gemenges von $CHBr_3$ und Brom mit schwacher Kalilauge und Stehenlassen an der Sonne (HABERMANN, *A.* **167**, 174). Beim Erhitzen von Tribrommethan mit Brom in Gegenwart von Bromjod oder Antimontribromid im Rohr auf 150—160° (BOLAS, GROVES, *Soc.* **23**, 163; *A.* **156**, 63). Aus Tetrajodmethan und Brom (GUSTAVSON, *A.* **172**, 176). Beim Erwärmen von Brompikrin mit Brom in Gegenwart von Antimontribromid (B., GR.,

Soc. **23**, 162; *A.* **156**, 63). Bei der Einw. von Bromdämpfen auf Äthylalkohol neben Bromal und anderen Produkten (SCHÄFFER, *B.* **4**, 366). Tetrabrommethan entsteht bei der Einw. von Brom und Alkali auf viele organische Verbindungen, so auf Isobutylalkohol und Isoamylalkohol (ÉTARD, *C. r.* **114**, 755), auf Ketonsäuren (WALLACH, *A.* **275**, 149; Höchster Farbw., D. R. P. 76362; *B.* **27** Ref., 930), auf einige Oxime (PONZIO, *C.* **1906** I, 1691; *G.* **36** II, 148), sowie auf Phenole, Zuckerarten, ungesättigte Säuren, Alkaloide usw. (COLLIE, *Soc.* **65**, 262). Bei lang andauerndem Erhitzen von Schwefelkohlenstoff und Brom im Rohr auf 180—200° (BOLAS, GROVES, *Soc.* **24**, 773). Beim Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit Brom in Gegenwart von Bromjod oder von Antimontribromid im Rohr auf 150° (BOLAS, GROVES, *Soc.* **23**, 161; *A.* **156**, 61; HÖLAND. *A.* **240**, 238). An Stelle von Antimontribromid können auch andere Bromide z. B. des Wismuts, Arsens, Goldes verwendet werden (BOLAS, GROVES, *Soc.* **24**, 773). Bei der Einw. von Brom auf Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von $AlCl_3$ (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] **19**, 263). Wird als Nebenprod. bei der Gewinnung von Brom aus Seepflanzen erhalten und findet sich daher im käuflichen Brom (HAMILTON, *Soc.* **39**, 48).

Darst. Bei der Einw. von Brom auf Aceton in stark verdünnter wäßr. Lösung in Gegenwart von Natronlauge (WALLACH, *A.* **275**, 149; Höchster Farbw. D. R. P. 76362; *B.* **27** Ref., 930; v. BARTAL, *Ch. Z.* **29**, 377; PONZIO, *C.* **1906** I, 1691; *G.* **36** II, 148).

Scheidet sich bei gewöhnlicher Temp. aus Lösungen in monoklinen Krystallen aus. Letztere wandeln sich bei 46,68° unter Volumzunahme in reguläre Oktaeder um (ZIRNGIEBL; vgl. GROTH, Chemische Krystallographie Bd. I [Leipzig 1906], S. 229). F: 94° (v. BARTAL, *Ch. Z.* **29**, 378). Kp_{50}: 101,75°; Kp_{100}: 120,5°; Kp_{250}: 150°; Kp_{760}: 189,5° (unter geringer Zersetzung) (BOLAS, GROVES, *Soc.* **24**, 780). Sublimiert langsam schon bei gewöhnlicher Temp. (HÖLAND, *A.* **240**, 239).

Bei der Zersetzung durch Hitze entstehen Brom, C_2Br_4 und Perbrombenzol (WAHL, *B.* **11**, 2239). Liefert beim Erhitzen mit molekularem Silber auf 120—180° in einer CO_2-Atmosphäre Kohle und Bromsilber (NEF, *A.* **308**, 331). Mit Natriumamalgam und wäßr. Alkohol entstehen $CHBr_3$ und CH_2Br_2 (BOLAS, GROVES, *A.* **156**, 66). Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 200° erfolgt Verseifung zu CO_2 und HBr (PONZIO, *C.* **1906** I, 1691; *G.* **36** II, 148). Geht beim Behandeln mit 1 Mol.-Gew. KOH oder 1 Atom-Gew. Na in alkoholischer Lösung oder 1 Mol.-Gew. KCN glatt in $CHBr_3$ über; dabei entsteht nur KBr oder NaBr, aber kein Carbonat. Beim Erhitzen mit überschüssigem alkoholischen KHO (6 Mol.-Gew.) entsteht ein Gemisch von CO und Äthylen, auch in diesem Falle wird kein Carbonat gebildet (NEF, *A.* **308**, 329). Gibt mit konz. Schwefelsäure bei 160—170° Kohlenstoffoxybromid (v. BARTAL, *A.* **345**, 349). Beim Erhitzen mit Schwefel entstehen Schwefelkohlenstoff und Brom, die Verbindung $(CBr_3)_2S_3$ (s. Syst. No. 212) und eine blaue Verbindung $C_9Br_4S_4$ [s. bei $(CBr_3)_2S_3$] (v. BARTAL, *B.* **38**, 3070). Über die Einw. von Selen auf CBr_4 vgl. v. BARTAL, *Ch. Z.* **30**, 810. Einw. von $SnCl_4$ bei 183°: GUSTAVSON, *Ж.* **23**, 255. Beim Erhitzen mit absolutem Alkohol im Rohr auf 150° entstehen Äthylbromid und Tribrommethan neben etwas Acetaldehyd (PONZIO, *C.* **1906** I, 1691; *G.* **36** II, 148). Mit Natriumäthylat entsteht in ätherischer Lösung Orthokohlensäuretetraäthylester (PONZIO, *C.* **1906** I, 1691; *G.* **36** II, 149). Beim Erhitzen mit Anilin entsteht Anilinhydrobromid, aber kein Triphenylguanidin (PONZIO). Mit Anilin und alkoh. Kalilauge entsteht Phenylcarbylamin (PONZIO). Mit Phenylhydrazin reagiert CBr_4 sehr heftig; in äther. Lösung entsteht unter Eiskühlung Phenylhydrazinhydrobromid bezw. bei Gegenwart von alkoh. Kalilauge Phenylcarbylamin (PONZIO).

Selenhaltige Umwandlungsprodukte des Tetrabrommethans. Beim Erhitzen von Tetrabrommethan mit Selen erhielt v. BARTAL (*Ch. Z.* **30**, 810) die folgenden Produkte: Verbindung $C_2Br_2Se_4$ (?). Quadratische Krystallblättchen, F: 154°; schwer löslich in siedendem CS_2 mit gelber Farbe; leicht löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Erhitzen verschwindet. — Verbindung $C_3BrSe_3 + 3 H_2O$ (?). Krystallblättchen mit rötlich metallischem Glanz, F: 120°; löslich in heißem Phenol und in CS_2. — Verbindung $C_3Br_2Se_2$ (?). Orangegelbes Krystallpulver (aus CS_2), färbt sich bei 150° gelbbraun, schmilzt bei 210—212°, ziemlich leicht löslich in CS_2, weniger in Chloroform, schwer in heißem Alkohol und heißem Äther, fast unlöslich in kaltem Äther; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Verbindung $C_9Br_2Se_4$ (?). Amorphes, schwarzgraues Pulver, leicht löslich in heißer konz. Schwefelsäure; zersetzt sich beim Erhitzen. Bei der Zers. durch sehr konz. Natronlauge entsteht eine Verbindung C_4Se (?) und eine Verbindung C_3Se_2 (?). — Verbindung $C_{10}BrSe_5$ (?). Amorph, graubraun, zersetzt sich beim Erhitzen unter teilweiser Verflüchtigung; leicht löslich in heißer konz. Schwefelsäure, löslich in heißem Phenol, unlöslich in CS_2.

Jodmethan, Methyljodid CH_3I. *B.* Ein Gemisch von 3 Mol.-Gew. wäßr. Jodwasserstoffsäure (D: 1,70) und 1 Mol.-Gew. Methylalkohol wird langsam destilliert (NORRIS, *Am.* **38**, 639). Aus Holzgeist, Jod und Phosphor (DUMAS, PELIGOT, *A.* **15**, 20). Quantitativer

Verlauf der B. von Methyljodid aus Methylalkohol und PJ_3: WALKER, JOHNSON, *Soc.* **87**, 1592. Bei der Elektrolyse von wäßr. K-Acetatlösung in Gegenwart von Jod oder KI (KAUFLER, HERZOG, *B.* **42**, 3860).

Darst. Man trägt allmählich unter Kühlung gelben Phosphor in ein Gemisch aus 500 g Holzgeist und 200 g Jod ein und fügt später 1000 g Jod hinzu (IPATJEW, Ж. **27**, 364; *J. pr.* [2] **53**, 275 Anm.). Durch Eintropfen von Dimethylsulfat in eine schwach erwärmte wäßr. (1:1) KI-Lösung (WEINLAND, SCHMID, *B.* **38**, 2327; D. R. P. 175209; *C.* **1906** II, 1589).

Bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. F: —63,4° (CARRARA, COPPADORO, *G.* **33** I, 343); F: —64 4° (GUTTMANN, *Soc.* **87**, 1041). Kp: 42,3° [korr.] (PERKIN, *J. pr.* [2] **31**, 500); $Kp_{735,5}$: 43° (CARRARA, COPPADORO, *G.* **33** I, 342). D_5^0: 2,3346 (DOBRINER, *A.* **243**, 23); D_4^{20}: 2,27899 (PATTERSON, THOMSON, *Soc.* **93**, 371); D^{21}: 2,274 (GLADSTONE, *Soc.* **59**, 293); D_{15}^{15}: 2,28517; D_{25}^{25}: 2,25288 (PERKIN, *J. pr.* [2] **31**, 500). Ausdehnung: DOBRINER, *A.* **243**, 23. 1 Vol. löst sich in 125 Vol. Wasser von 15° (BARDY, BORDET, *A. ch.* [5] **16**, 569). Volumen- und Temperaturänderung beim Mischen mit Äthylalkohol, n-Propylalkohol, Aceton, Essigester, Amylalkohol: HOLMES, SAGEMAN, *Soc.* **95**, 1936, 1940. Mol. Siedepunktserhöhung: 42,3 (BECKMANN, FUCHS, GERNHARDT, *Ph. Ch.* **18**, 511). n_D^{21}: 1,5293 (GLADSTONE, *Soc.* **59**, 293). Bestimmung des Brechungsexponenten und der Dispersion: ERFLE, *Ann. d. Physik* [4] **24**, 694. Molekularrefraktion und -dispersion: GLADSTONE, *Soc.* **59**, 295. Ultrarotes Absorptionsspektrum: IKLÉ, *C.* **1904** II, 15. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 388. Viscosität: THORPE, RODGER, *Transact. Royal Soc.* A **185**, 464. Spez. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* **2**, 644. Molekulare Verbrennungswärme für flüssiges CH_3I bei konst. Vol.: 193,25 Cal., bei konst. Druck: 194,7 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [7] **21**, 298). Molekulare Verbrennungswärme für CH_3I-Gas bei konst. Druck: 196,08 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 343). Dielektr.-Konst.: TURNER, *Ph. Ch.* **35**, 428. Zeigt in flüssiger SO_2 kein elektr. Leitvermögen (WALDEN, *B.* **35**, 2031). Ionisation des Dampfes durch Radiumstrahlen: KLEEMAN, *C.* **1907** II, 127. Ionisation des Dampfes durch sekundäre γ-Strahlen: KLEEMAN, *C.* **1909** II, 1195. Ionisation des Dampfes durch X-Strahlen: CROWTHER, *C.* **1909** I, 1378, 1379; II, 1110.

Methyljodid zersetzt sich bei 270° unter Bildung von C_2H_4 und CH_4. Beim Erhitzen in Gegenwart von AgCl auf 275° erhält man ein Gasgemisch, das nach Entfernung von HCl aus 25% CH_4, 74% CH_3Cl, etwas C_2H_4 und wenig Wasserstoff besteht; in Gegenwart von Bariumdioxyd entsteht ein Gas von 50% CH_4, 18% CO_2, 14% CO, 6,5% H_2, 5,5% C_2H_4 (?), 6% C_2H_6 (?); in Gegenwart von Zn erhält man hauptsächlich CH_4, daneben C_2H_4 und C_2H_6 (KAHAN, *Soc.* **93**, 140). Beim Erhitzen mit Magnesiumpulver im Rohr auf 280° entstehen Wasserstoff, C_2H_6, etwas C_2H_2 und C_2H_4 und ein festes Prod., das mit Wasser Wasserstoff, CH_4, Acetylene und Olefine entwickelt (SPENCER, CREWDSON, *Soc.* **93**, 1824; vgl. LÖHR, *A.* **261**, 72). Bei 6-stdg. Erhitzen mit Al im Rohr auf 260° entstehen Wasserstoff, C_2H_6 und ein festes Prod., das mit Wasser Wasserstoff, etwas CH_4 und wenig C_2H_4 und C_2H_6 entwickelt (SPENCER, WALLACE, *Soc.* **93**, 1829). Bei der Einw. von NaOBr entstehen die Natriumsalze von HI, HIO_3, HIO_4, HCO_2H, H_2CO_3 (DEHN, *Am. Soc.* **31**, 1223). Methyljodid liefert bei der Einw. von amorphem Arsen bei gewöhnlicher oder Wasserbadtemperatur als Hauptprod. Methylarsinjodid $CH_3 \cdot AsI_2$, daneben AsI_3, $(CH_3)_4AsI$ und etwas $(CH_3)_2AsI$ (AUGER, *C. r.* **145**, 809). Beim Überleiten von Methyljodid über reduziertes Ni in Gegenwart von überschüssigem Wasserstoff gegen 360° entsteht Methan neben etwas Äthylen (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **138**, 408). Methyljodid verbindet sich mit Chlor in einem Gemisch von CCl_4 und Petroläther unter Kühlung durch ein Gemisch von fester Kohlensäure und Äther zu Methyljodidchlorid und mit Brom in Petroläther zu Methyljodidbromid (THIELE, PETER, *B.* **38**, 2845; *A.* **369**, 154). 1 Tl. Methyljodid, mit 15 Tln. Wasser auf 100° erhitzt, wird quantitativ in HI und Holzgeist umgesetzt (NIEDERIST, *A.* **196**, 350). Geschwindigkeit der Reaktion zwischen CH_3I und $Na_2S_2O_3$: SLATOR, *Soc.* **85**, 1291; SLATOR, TWISS, *Soc.* **95**, 99. Methyljodid reagiert mit Jodstickstoff unter Bildung von Tetramethylammoniumpentajodid nach der Gleichung: $24\,CH_3I + 6\,N_2H_3I_3 + 3\,H_2O = 6(CH_3)_4NI_5 + 5\,NH_4I + 3\,I_2 + NH_4 \cdot IO_3$ (SILBERRAD, SMART, *Soc.* **89**, 173). Einw. von Methyljodid auf Halogenide des P und As: AUGER, *C. r.* **139**, 671. Bei der Einw. von trocknem Silbernitrit auf Methyljodid entsteht als Hauptprod. Nitromethan neben wenig Methylnitrit (V. MEYER, *A.* **171**, 33; BEWAD, *B.* **25** Ref., 571). Methyljodid reagiert mit Magnesium in wasserfreiem Äther unter Bildung von $CH_3 \cdot MgI$ (GRIGNARD, *A. ch.* [4] **27**, 437), mit Quecksilber im Sonnenlicht unter Bildung von $CH_3 \cdot HgI$ (FRANKLAND, *A.* **85**, 361). Durch Einw. von Methyljodid auf alkalische Zinnoxydul-Lösung entsteht Methylstannonsäure (PFEIFFER, LEHNARDT, *B.* **41**, 1054). Beim Erhitzen mit Zinnjodür entsteht das Monomethylzinnjodid, $CH_3 \cdot SnI_3$ (PFEIFFER, HELLER, *B.* **37**, 4619). Methyljodid setzt sich beim Erhitzen mit Weingeist auf 125° in Äthyljodid und Methyläthyläther um (BUSSE, KRAUT, *A.* **177**, 272).

Hydrat von DE FORCRAND $(CH_3I)_2 + H_2O$. *B.* Entsteht, wenn man Methyljodid an feuchter Luft von Filtrierpapier aufsaugen läßt, wobei sich die Temperatur beträchtlich erniedrigt (DE FORCRAND *C. r.* **90**, 1491). — Krystallinisch. F: —4°.

Hydrat von Villard. *B.* Aus den Komponenten bei niederer Temperatur (VILLARD, *A. ch.* [7] **11**, 386). — Reguläre Krystalle, unter Atmosphärendruck bis +5° beständig.

Verbindung $CH_3I + 2H_2S + 23H_2O$ (DE FORCRAND, *A. ch.* [5] **28**, 21).

Methyljodidchlorid $CH_3Cl_2I = CH_3 \cdot ICl_2$. *B.* Aus Methyljodid und Chlor in einem Gemisch von Petroläther und Kohlenstofftetrachlorid unter Kühlung mit fester Kohlensäure und Äther (THIELE, PETER, *B.* **38**, 2845; *A.* **369**, 150). — Gelblicher schwerer Niederschlag; zersetzt sich bei ca. —28°. — Zerfällt beim Erwärmen über den Zersetzungspunkt, sowie bei Berührung mit Wasser in Chlorjod und Methylchlorid. Durch Einw. einer Lösung von HI in konz. Chlorwasserstoffsäure entsteht bei gewöhnlicher Temp. Methylchlorid, bei —60° unter Abscheidung von Jod Methyljodid.

Methyljodidbromid $CH_3Br_2I = CH_3 \cdot IBr_2$. *B.* Aus CH_3I in Petroläther mit Brom in Petroläther unter Kühlung mit fester Kohlensäure und Äther (THIELE, PETER, *A.* **369**, 154). — Orangegelbe Blättchen, zersetzt sich bei ca. —45°.

Chlorjodmethan CH_2ClI. *B.* Aus CH_2Cl_2 und 1 Mol.-Gew. NaI in Methylalkohol (HENRY, *B.* **24** Ref., 74). Aus Methylenjodid und ClI in der Kälte (SAKURAI, *Soc.* **47**, 198). Beim Versetzen der Verbindung $ClCH_2 \cdot HgI$ (s. Syst. No. 75) mit einer Lösung von Jod in KI (SAKURAI, *Soc.* **41**, 362). — Öl. Kp: 109° (S., *Soc.* **47**, 198 Anm.). D_{11}^{11}: 2,447; $D_{14.5}^{14.5}$: 2,444 (S., *Soc.* **47**, 199); D^{20}: 2,49 (S., *Soc.* **41**, 362).

Dichlorjodmethan $CHCl_2I$. *B.* Aus Dichlormethan und BrI bei 210° im Rohr (HÖLAND, *A.* **240**, 233). Durch Erhitzen von Jodoform und Sublimat (SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* **1856**, 576; BORODINE, *A.* **126**, 239) neben Chlordijodmethan (AUGER, *C. r.* **146**, 1038). — Flüssig. Kp_{30}: 40°; Kp_{760}: 131° (AUGER, *C. r.* **146**, 1038). D^0: 2,454; $D^{21.5}$: 2,403 (BORODINE). D^0: 2,41 (AUGER).

Trichlorjodmethan CCl_3I. *B.* Beim Eintragen von AlI_3 in ein Gemisch aus CCl_4 und CS_2 (BESSON, *Bl.* [3] **9**, 179). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei —19°. Siedet gegen 42°, dabei teilweise in Jod und C_2Cl_6 zerfallend. Diese Spaltung wird schon in der Kälte durch Hg bewirkt. D^{15}: 2,36.

Bromjodmethan CH_2BrI. *B.* Aus Methylenjodid und Bromjod (HENRY, *J. pr.* [2] **32**, 431). — Flüssig. Kp: 138—140°; spez. Gew.: 2,926 bei 17°.

Dibromjodmethan $CHBr_2I$. *B.* Neben Bromdijodmethan bei der Destillation von gleichen Teilen $HgBr_2$ und Jodoform unter 150 mm Druck (AUGER, *C. r.* **146**, 1038). Durch Einw. von Brom auf Jodoform in CCl_4-Lösung in der Kälte, neben Bromdijodmethan (A.). — Tafeln (aus Petroläther), F: 22,5°, Kp_{50}: 101—104°, Kp_{42}: 91°; schwer löslich in kaltem Petroläther. — Ist in festem Zustande ziemlich lichtbeständig, in gelöstem Zustande dagegen sehr unbeständig. Wird durch Brom bereits bei 0° in Bromoform verwandelt.

Tribromjodmethan CBr_3I. *B.* Aus $CHBr_3$ und NaOI (DEHN, *Am. Soc.* **31**, 1227). — Fest. Wird bei 35° dunkel und zersetzt sich.

Dijodmethan, Methylenjodid CH_2I_2. *B.* Beim Erhitzen von Chloroform mit konz. Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 125° (LIEBEN, *Z.* **1868**, 713). Beim Erhitzen des Jodoforms für sich oder mit Jod im Rohr auf 140—150° (HOFMANN, *A.* **115**, 267). Aus Jodoform und Natriumalkoholat (BUTLEROW, *A. ch.* [3] **53**, 313). Bei der Elektrolyse der Jodessigsäure neben anderen Produkten (KAUFLER, HERZOG, *B.* **42**, 3869). Aus Dijodmethylarsinsäure $CHI_2 \cdot AsO(OH)_2$, sowie aus Tetrajodkakodylsäure $(CHI_2)_2AsO \cdot OH$ durch heißes wäßr. Alkali, neben Na_2HAsO_4 (AUGER, *C. r.* **145**, 810, 811). Aus Diazomethan in Äther mittels Jods (v. PECHMANN, *B.* **27**, 1889).

Darst. Man erhitzt 50 g Jodoform mit 200 g Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) zum Kochen, trägt allmählich kleine Stücke Phosphor ein, bis sich die Flüssigkeit bei längerem Kochen nicht mehr bräunt, und setzt dann immer abwechselnd 100 g Jodoform und die nötige Menge Phosphor in kleinen Portionen hinzu (BAEYER, *B.* **5**, 1095). Man mischt 1 Mol.-Gew. Jodoform mit einem großen Überschuß von Trinatriumarsenit (erhalten durch Auflösen von 1 Mol.-Gew. As_2O_3 in 6 Mol.-Gew. 33%iger Natronlauge), und unterwirft das Gemisch der Wasserdampfdestillation; Ausbeute 92% (AUGER, *C. r.* **146**, 1282).

Methylenjodid existiert in zwei krystallisomeren Formen. Läßt man es unter schwachem, aber gleichmäßigem Rühren erkalten, so scheidet sich nach BECKMANN (*Ph. Ch.* **46**, 853) bei 4°, nach BRUNI und CALLEGARI (*R. A. L.* [5] **13** I, 485; *G.* **34** II, 202) bei 5,23° eine labile Modifikation in flachen, blattartig verzweigten Nadeln aus. Bei beschleunigtem Durchrühren erfolgt nach BECKMANN bereits bei 4,47°, nach BRUNI und CALLEGARI bei 5,7° die Abscheidung einer stabilen Modifikation in dünnen Nadeln. Die labile Modifikation zeigt die Gefrierpunktskonstante 137 und die latente Schmelzwärme 11,2 Cal., die stabile Modifikation die Gefrierpunktskonstante 144 und die latente Schmelzwärme 10,7 Cal. (BECKMANN).

Methylenjodid siedet unter gewöhnlichem Druck gegen 181° unter teilweiser Zersetzung (BUTLEROW, *A. ch.* [3] 58, 316). Kp_{11-12}: 66—70° (PATTERSON, THOMSON, *Soc.* 93, 369). Kp_{30}: 88° (BERTHELOT, *C. r.* 130, 1095); Kp_{330}: 151—153° (korr.) (PERKIN, *J. pr.* [2] 31, 505). $D^{12,2}_{12,2}$: 3,3394; D^{15}_{15}: 3,3326; $D^{25,4}_{25,4}$: 3,2708; D^{30}_{30}: 3,2445 (PERKIN, *Soc.* 69, 1173); $D^{10,5}$: 3,344 (GLADSTONE, *Soc.* 59, 293); D^{20}_{4}: 3,32537 (PATTERSON, THOMSON, *Soc.* 93, 371). 100 g Wasser lösen bei 0° 1,565 g, bei 10° 1,446 g, bei 20° 1,419 g, bei 30° 1,429 g Methylenjodid (REX, *Ph. Ch.* 55, 365). Methylenjodid löst sehr leicht Phosphor auf (mehr als 1:1 bei gewöhnlicher Temperatur) (MADAN, *P. Ch. S.* No. 193). $n^{10,5}_{D}$: 1,7559 (GLADSTONE, *Soc.* 59, 293); n^{15}_{D}: 1,7425 (PAULY, *C.* 1906 I, 275). Molekularrefraktion und -dispersion: GLADSTONE, *Soc.* 59, 295; MADAN, *P. Ch. S.* No. 193. Ultrarotes Absorptionsspektrum: IKLÉ, *C.* 1904 II, 15. Tension des Methyljodid-Dampfes bei 0° 141,2 mm, bei 10° 220,2 mm, bei 20° 331,4 mm, bei 30° 483,4 mm (REX, *Ph. Ch.* 55, 358). Molekulare Verbrennungswärme: 178,1 Cal. (konst. Vol.), 178,4 Cal. (konst. Druck) (BERTHELOT, *C. r.* 130, 1095). Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 69, 1237. Dielektrizitätskonstante: TURNER, *Ph. Ch.* 35, 428.

Die hypothetische Verbindung CH_2 konnte aus Methylenjodid weder durch Erhitzen auf 500° noch durch Behandlung mit Silberpulver gewonnen werden; es entstanden C, CH_4, C_2H_4 usw. (SUDBOROUGH, *C.* 1897 II, 180). Beim Erhitzen von CH_2I_2 mit Wasser und Kupfer auf 100° entstehen Äthylen und Homologe desselben (BUTLEROW, *A.* 120, 356). Methylenjodid geht bei der Einw. von Chlor in Methylenchlorid, bei der von Brom in Methylenbromid über (BUTLEROW, *A.* 111, 251). Beim Kochen von Methylenjodid mit einer alkoholischen Lösung von Natriumsulfid entsteht Trithioformaldehyd (HUSEMANN, *A.* 126, 293; vgl. HOFMANN, *A.* 145, 360, MANSFELD, *B.* 19, 696). Vereinigt sich in Gegenwart von Äther zu einem kleinen Teil mit Mg zu einer Organomagnesiumverbindung; gleichzeitig entwickelt sich aber reichlich Äthylen (BODROUX, *C. r.* 136, 1139). Bei Einw. von Hg in der Kälte entstehen die Verbindungen $ICH_2 \cdot HgI$, $CH_2(HgI)_2$ und $CH(HgI)_3$ (THOMAS, *Bl.* [3] 23, 50; *C. r.* 132, 1119; vgl. SAKURAI, *Soc.* 37, 658; 39, 485). Beim Erhitzen mit Hg auf 190—200° entsteht ein Gemenge von Methan und Äthan (THOMAS, *Bl.* [3] 23, 49; *C. r.* 132, 1119). Methylenjodid wirkt lebhaft auf Natriumisobutylat ein, unter Bildung von Isobutylen, Methylisobutyläther, Methylendiisobutyläther $CH_2(O \cdot C_4H_9)_2$, Isobuttersäure und anderen Produkten (GORBOW, KESSLER, Ж. 19, 454; *J. pr.* [2] 41, 254). Methylenjodid gibt mit essigsaurem Silber und etwas Eisessig bei 100° Methylendiacetat (BUTLEROW, *A.* 107, 111; 111, 243). Beim Erhitzen mit oxalsaurem Silber entsteht Polyoxymethylen (BUTLEROW, *A.* 111, 245). Mit Rhodankalium entsteht in siedender alkoh. Lösung Methylendirhodanid, $CH_2(S \cdot CN)_2$ (LERMONTOW, *B.* 7, 1282). Methylenjodid verbindet sich mit 1 Mol.-Gew. Trimethylamin in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur zu Jodmethyl-trimethylammoniumjodid; beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. Trimethylamin in Alkohol treten ferner Tetramethylammoniumjodid und Formaldehyd als Reaktionsprodukte auf (E. SCHMIDT, LITTERSCHEID, *A.* 337, 67; vgl. HOFMANN, *J.* 1859, 376). Mit Anilin erhält man Dianilinomethan (LERMONTOW, *B.* 7, 1255). Methylenjodid gibt mit Triäthylphosphin in Äther Jodmethyl-triäthylphosphoniumjodid neben Oxymethyl-triäthylphosphoniumjodid, Methyl-triäthylphosphoniumjodid und Triäthylphosphinoxyd (HOFMANN, *J.* 1860, 341). Methylenjodid verbindet sich mit Triphenylphosphin zu dem Methylenbis-triphenylphosphoniumjodid, $CH_2[P(C_6H_5)_3 \cdot I]_2$ (MICHAELIS, SODEN, *A.* 229, 318). Liefert mit Zinkäthyl Butan (LWOW, *B.* 4, 479).

Verbindung $CH_2I_2 + AgNO_3$. *B.* Aus Methylenjodid und konz. wäßr. $AgNO_3$-Lösung unter Eiskühlung (SCHOLL, STEINKOPF, *B.* 39, 4397). — Krystallinischer Niederschlag, zersetzt sich langsam bei gewöhnlicher Temp. unter Gelbfärbung, sofort beim Schmelzpunkt 80—81°. Wasser färbt augenblicklich, Alkohol weniger rasch gelb unter Bildung von AgI.

Methylenjodid-dichlorid $CH_2Cl_2I_2 = ICH_2 \cdot ICl_2$. *B.* Aus Methylenjodid in CCl_4 und Petroläther mit Chlor bei —40° (THIELE, PETER, *A.* 369, 153). — Gelbe Flocken, zersetzt sich bei —11,5°.

Chlordijodmethan $CHClI_2$. *B.* Neben Dichlorjodmethan bei der Destillation von 700 g $HgCl_2$ und 1100 g Jodoform unter 100 mm Druck (AUGER, *C. r.* 146, 1038). — Farblose Flüssigkeit. F: —4°. Kp_{30}: 88°; Kp_{760}: gegen 200° unter Zers. D^0: 3,17. — Färbt sich an der Luft und am Licht rasch violett, nimmt an feuchter Luft schnell Phosgengeruch an.

Dichlordijodmethan CCl_2I_2. *B.* Neben $CHCl_2I$, beim Erhitzen von 6,3 g CH_2Cl_2 mit 38 g Jod und 24 g Brom auf 110—180° (HÖLAND, *A.* 240, 233). — Schuppen. Schmilzt bei 85° unter Zersetzung. Zersetzt sich beim Lösen in Alkohol.

Bromdijodmethan $CHBrI_2$. *B.* Man trägt eine Lösung von 40 g Brom in 80 g CCl_4 allmählich in eine auf 0° abgekühlte Lösung von 135 g Jodoform in 80 g CCl_4 ein, wobei man die Temperatur nach jedem Zusatz auf 15° steigen läßt und läßt dann 12 Stunden stehen. Daneben entsteht Dibromjodmethan (AUGER, *C. r.* 146, 1039). — Gelbe Krystalle

(aus Petroläther) von süßlichem und zugleich jodoformähnlichem Geruch. F: 60°. Kp_{25}: 110°. — Ist in festem Zustand lichtbeständig, in gelöstem Zustand sehr zersetzlich.

Trijodmethan, Methenyljodid, Jodoform CHI_3. *B.* Beim Erhitzen von Chloroform mit krystallisiertem Jodcalcium auf 100° (SPINDLER, *A.* **231**, 263). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. alkoholischem Kaliumhydroxyd oder Cyankalium auf Tetrajodmethan (NEF, *A.* **308**, 330). Jodoform entsteht aus Alkohol, Alkali und Jod (SERULLAS, *A. ch.* [2] **22**, 172; **25**, 311; BOUCHARDAT, *A.* **22**, 225). In gleicher Weise entsteht es aus Aceton, Aldehyd, Milchsäure usw., überhaupt aus Körpern, welche die Gruppen $CH_3\cdot CO\cdot C$... oder $CH_3\cdot CH(OH)\cdot C$... enthalten (LIEBEN, *A. Spl.* 7, 218, 377); zur Theorie der Reaktion vgl.: DONY-HÉNAULT, *Z. El. Ch.* **7**, 57; ELBS, *Z. El. Ch.* **7**, 341; ABBOTT, *C.* **1903** I, 918. Bei der Einw. von Jod und Alkali auf Acetylenkupfer oder Acetylensilber (LE COMTE, *C.* **1902** II, 1499). Man schüttelt Trichlormercuriacetaldehyd, $(ClHg)_3C\cdot CHO$, in wäßr. Lösung mit Jod und soviel wäßr. Natronlauge, daß das freie Jod fast gebunden wird (LE COMTE, *C.* **1902** II, 1499; BILTZ, MUMM, *B.* **37**, 4418, 4424). Bei der Jodierung von Eiweißkörpern (C. H. L. SCHMIDT, *H.* **36**, 360).

Darst. Man erwärmt 32 Tle. Jod, 32 Tle. Pottasche, 16 Tle. Alkohol und 80 Tle. Wasser bis zur vollständigen Entfärbung und filtriert das entstandene Jodoform ab. Zu der Mutterlauge gibt man 16—24 Tle. Salzsäure und 2—3 Tle. Kaliumbichromat, neutralisiert mit Pottasche und trägt dann weitere 32 Tle. Pottasche zugleich mit 8 Tln. Jod und 16 Tln. Alkohol ein (ROTHER, *J.* **1874**, 317). Durch Einleiten von Ozon in die auf 50° erwärmte sodaalkal. Lösung einer Jodalkaliverbindung und einer geeigneten organischen Substanz, z. B. Äthylalkohol (OTTO, D. R. P. 109013; *C.* **1900** II, 304). Man löst 50 Tle. Jodkalium, 6 Tle. Aceton und 2 Tle. Ätznatron in 1—2 l Wasser und fügt tropfenweise eine verdünnte Natriumhypochloritlösung in geringem Überschuß hinzu (SUILLOT, RAYNAUD, *Bl.* [3] **1**, 4). Man elektrolysiert eine sodahaltige, wäßr. Lösung von Kaliumjodid in Gegenwart von Alkohol (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 29771; Frdl. I, 576; ELBS, HERZ, *Z. El. Ch.* **4**, 113; FÖRSTER, MEWES, *J. pr.* [2] **56**, 354) oder von Aceton (ABBOTT, *C.* **1903** I, 918; TEEPLE, *Am. Soc.* **26**, 170).

Gelbliche hexagonale (RAMMELSBERG, *J.* **1857**, 431; KOKSCHAROW, *J.* **1857**, 431; POPE, *Soc.* **75**, 46) Tafeln (aus Aceton). Jodoform ist bei der Temperatur der flüssigen Luft farblos (KASTLE, *Am.* **23**, 502). Besitzt einen durchdringenden, safranartigen, süßlichen Geruch (SERULLAS, *A. ch.* [2] **22**, 181). F: 119°. Verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen. D^{-188}: 4,4459 (DEWAR, *Chem. N.* **91**, 218). D^{17}: 4,008 (BEYERINCK, *Ch. Z.* **21**, 853). Unlöslich in Wasser. 1 Tl. löst sich in 67 Tln. 90,5 $^0/_0$igem Alkohol von 17—18°, in 9 Tln. dieses Alkohols bei Siedetemperatur (VULPIUS, *B.* **26** Ref., 327). 1 Tl. Jodoform löst sich in 5,4 Tln. kalten Äthers (VULPIUS, *B.* **26** Ref., 327). 100 Tle. Eisessig lösen bei 15° 1,307 Tle. Jodoform und bei 30° 2,109 Tle. (KLOBUKOW, *Ph. Ch.* **3**, 353). Löslichkeit in flüssigem H_2S: ANTONY, MAGRI, *G.* **35** I, 221. Innere Reibung und spezifisches Gewicht beim Schmelzpunkt: BECK, *Ph. Ch.* **48**, 650. Molekulare Verbrennungswärme: 161,8 Cal. (konst. Vol.); 161,9 Cal. (konst. Druck) (BERTHELOT, *C. r.* **130**, 1095; *A. ch.* [7] **21**, 299). Elektrische Leitfähigkeit der Lösung von Jodoform in flüssigem H_2S: ANTONY, MAGRI, *G.* **35** I, 221. Jodoform ist in flüssigem Ammoniak ziemlich löslich und bildet mit demselben eine weiße krystallinische Verbindung CHI_3+NH_3, die bis —23° beständig ist (CHABLAY, *C. r.* **140**, 1263).

Jodoform erleidet sowohl im trocknen Zustand wie in Lösung am Licht ziemlich rasche Zersetzung, die durch Mitwirkung von Radiumstrahlen noch beschleunigt wird; vgl.: DACCOMO, *G.* **16**, 247; FLEURY, *C.* **1897** II, 613; KREMERS, KOCKE, *C.* **1898** II, 1280; SCHUYTEN, *C.* **1900** II, 1007; HARDY, WILLCOCK, *C.* **1903** II, 700; *Ph. Ch.* **47**, 347; VAN AUBEL, *C.* **1904** II, 1376; SCHOORL, VAN DEN BERG, *C.* **1905** II, 1718; **1906** I, 442, 696; JORISSEN, RINGER, *C.* **1906** I, 442; SZILARD, *C. r.* **142**, 1212; *C.* **1906** II, 223. Jodoform erleidet unter Luftzutritt bei 100° Zersetzung, wobei freies Jod, CO_2 und viel CO entsteht (SCHMIDT, *C.* **1901** II, 1095). Bei der Einw. von NaOBr entsteht $CBrI_3$ (DEHN, *Am. Soc.* **31**, 1227). Jodoform reagiert mit einer Lösung von Natriumammonium in flüssigem Ammoniak in komplizierter Weise unter B. von Methan, etwas Äthylen und Acetylen, NaI, Natriumamid und Natriumcyanid (CHABLAY, *C. r.* **140**, 1263). Jodoform bildet bei mehrstündigem Erhitzen mit amorphem As in Gegenwart von Benzol oder Toluol auf dem Wasserbade ein Prod., welches durch HNO_3 zu einem Gemisch von Dijodmethylarsinsäure $CHI_2\cdot AsO(OH)_2$ (s. Syst. No. 156) und Tetrajodkakodylsäure $(CHI_2)_2AsOOH$ oxydiert wird (AUGER, *C. r.* **145**, 809). Jodoform wird in Gegenwart von Wasser durch Metalle zersetzt; so entsteht beim Erwärmen mit Eisen und Wasser Wasserstoff, Acetylen, Methylenjodid und Methyljodid (CAZENEUVE, *Bl.* [2] **41**, 107; *C. r.* **98**, 369). Jodoform und molekulares Silber reagieren bei 100° in einer CO_2-Atmosphäre unter Kohleabscheidung und Entwicklung von Joddämpfen, verbunden mit Feuererscheinung; gleichzeitig entstehen Methan und Acetylen (NEF, *A.* **308**, 331). Mit Zinkstaub und Alkohol in einer CO_2-Atmosphäre be-

handelt, gibt Jodoform neben Methan geringe Mengen Acetylen (NEF, *A.* **308**, 332). Wird von flüssigem Fluor bei —187° nicht zersetzt (MOISSAN, DEWAR, *C. r.* **136**, 787). Liefert bei der Einw. von siedender wäßr. Na_3AsO_3-Lösung quantitativ Methylenjodid (vermutlich unter intermediärer B. von Dijodmethylarsinat $CHI_2\cdot AsO_3Na_2$) (AUGER, *C. r.* **146**, 1281, 1282). Jodoform gibt mit wäßr. $AgNO_3$-Lösung CO und AgI (GRESHOFF, *R.* **7**, 342; v. STUBENRAUCH, *C.* **1898** II, 1285). Bildet beim Erhitzen mit Silberfluorid in Gegenwart von Wasser Kohlenoxyd, gemischt mit etwas CO_2 neben HF und AgI, dagegen beim Erhitzen mit Silberchlorid in Gegenwart von Wasser Chloroform neben AgI, aber kein Gas (OECHSNER DE CONINCK, *Bl.* [4] **5**, 62; vgl. AUGER, *Bl.* [4] **5**, 7). Entwickelt bei der Einw. von Mg in Gegenwart von Äther Acetylen, ohne daß sich eine Organomagnesiumverbindung bildet (BODROUX, *C. r.* **136**, 1139). Bildet beim Erhitzen mit $HgCl_2$ ein Gemisch von $CHICl_2$ und $CHClI_2$ (AUGER, *C. r.* **146**, 1038; vgl. SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* **1856**, 576; BORODINE, *A.* **126**, 239), mit $HgBr_2$ ein Gemisch von $CHIBr_2$ und $CHBrI_2$, bei der Einw. von Brom in der Kälte in CCl_4-Lösung ebenfalls ein Gemisch von $CHIBr_2$ und $CHBrI_2$ (AUGER, *C. r.* **146**, 1037). Zersetzt sich beim Erhitzen mit $Pb(NO_3)_2$ unter Bildung von Jod, CO_2, PbI_2 und nitrosen Dämpfen (OECHSNER DE CONINCK, *C.* **1909** I, 436). Jodoform gibt mit Natriumalkoholat Methylenjodid, α-Methoxypropionsäure und Akrylsäure (BUTLEROW, *A.* **114**, 204; **118**, 325). Mit Natriumisobutylat $C_4H_9\cdot ONa$ entstehen Ameisensäure, Isobuttersäure, β.β-Dimethylakrylsäure $C_5H_8O_2$, α-Isobutoxyisobuttersäure $(CH_3)_2C(CO_2H)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$, eine Säure $C_8H_{16}O_3$, Methylisobutyläther $CH_3\cdot O\cdot C_4H_9$, Methylendiisobutyläther $CH_2(O\cdot C_4H_9)_2$, Isobutylen und die Verbindung $(CH_3)_2C(O\cdot C_4H_9)\cdot CH(OH)\cdot O\cdot C_4H_9$ (GORBOW, KESSLER, *Ж.* **19**, 448; *J. pr.* [2] **41**, 248). Beim Erhitzen mit Aceton im Rohr auf 135—150° entsteht neben Methylenjodid eine Verbindung $C_8H_{11}I$ (NEF, *A.* **308**, 332). Verhalten gegen $Hg(CN)_2$: LONGI, MAZZOLINI, *G.* **26** I, 274. Bei der Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid entsteht Triphenylmethan in einer Ausbeute von 25% der Theorie (BODROUX, *C. r.* **138**, 92; *Bl.* [3] **31**, 585). Über Jodoform-Eiweißverbindungen vgl.: KNOLL & Co. D. R. P. **95580**; *C.* **1898** I, 812.

Jodoform findet als Desinfiziens in der Wundbehandlung ausgedehnte Verwendung. Zur antiseptischen Wirkung vgl.: HEILE, *C.* **1903** II, 1459. Verhalten im Tierkörper: ANGIOLANI, *C.* **1903** I, 48; MULZER, *C.* **1905** I, 1174.

Nachweis. Man bringt in eine Proberöhre sehr wenig Phenol und Kalilauge, fügt 1—3 Tropfen einer alkoholischen Jodoformlösung hinzu und erwärmt vorsichtig über einer kleinen Flamme. Es scheidet sich, wenn der Alkohol vertrieben ist, ein roter Beschlag aus, der sich in wenigen Tropfen verdünnten Alkohols mit karminroter Farbe löst (LUSTGARTEN, *M.* **3**, 717). Zum Nachweis vgl. auch C. H. L. SCHMIDT, *C.* **1901** II, 1095.

Prüfung: Deutsches Arzneibuch, 5. Ausgabe (1910), S. 280.

Quantitative Bestimmung durch Überführung in AgI mittels $AgNO_3$: GRESHOFF, *Fr.* **29**, 209; **32**, 361; BORRI, *C.* **1903** II. 632; UTZ, *P. C. H.* **45**, 985; GANE, WEBSTER, *C.* **1909** I, 2019; *Z. Ang.* **22**, 1059. Bestimmung durch Überführung in Alkalijodid mittels alkoholischer Alkalilauge und nachfolgende Titration mit $AgNO_3$: RICHMOND, *B.* **25** Ref., 130; GANE, WEBSTER, *C.* **1909** I, 2019; *Z. Ang.* **22**, 1059.

Verbindung $CHI_3S_{24} = HCI_3 + 3\,S_8$. *B.* Aus Jodoform und (wenig überschüssigem) Schwefel in CS_2 (AUGER, *C. r.* **146**, 478). — Hellgelbe Prismen. F: 93°. Färbt sich am Licht rot.

Bromtrijodmethan $CBrI_3$. *B.* Aus CHI_3 und NaOBr (DEHN, *Am. Soc.* **31**, 1227). — Fest. Erweicht bei 75°. Schmilzt bei 113°. Ist sehr unbeständig gegen organische Lösungsmittel. Zers. sich im Sonnenlicht in Jod und einen hellgelben Körper.

Tetrajodmethan, Kohlenstofftetrajodid, Tetrajodkohlenstoff CI_4. *B.* Aus CCl_4 mit AlI_3 (GUSTAVSON, *A.* **172**, 173) oder mit krystallisiertem Jodcalcium bei 80° (SPINDLER, *A.* **231**, 264). Aus CCl_4 und BI_3 (MOISSAN, *C. r.* **113**, 20). — Dunkelrote, reguläre Oktaeder. Sublimiert im Vakuum zwischen 90° und 100° in roten Krystallen (M., *C. r.* **113**, 20). $D^{20,2}$: 4,32 (GUSTAVSON). Tetrajodmethan zersetzt sich beim Erhitzen unter Abscheidung von Jod (GUSTAVSON). Zerfällt an der Sonne, schneller durch Erhitzen mit Silber, in Jod und C_2I_4 (M., *Bl.* [3] **7**, 746). Tetrajodmethan gibt beim Erhitzen auf 140° in Wasserstoff Jodwasserstoff und Jodoform (M., *C. r.* **113**, 21). Chlorwasserstoffgas und Jodwasserstoffgas führen Tetrajodmethan in der Wärme in Jodoform unter Abscheidung von Jod über (M., *C. r.* **113**, 22). Bei der Einw. von trocknem Chlor entstehen ClI und Tetrachlormethan (M., *C. r.* **113**, 21). Gibt mit je 1 Mol.-Gew. alkoholischer Kalilauge, Natriumäthylat oder Cyankalium, sowie durch Einw. von Alkohol bei 100° Jodoform (NEF, *A.* **308**, 330).

Nitromethan $CH_3O_2N = CH_3\cdot NO_2$. *B.* Aus CH_3I und $AgNO_2$, wobei auch Methylnitrit (BEWAD, *Ж.* **24**, 126) entsteht (V. MEYER, *A.* **171**, 32). Durch Einw. von Dimethylsulfat auf Kaliumnitrit unter Kühlung, neben Methylnitrit (KAUFLER, POMERANZ, *M.* **22**,

495; WALDEN, *B.* **40**, 3216, 4301). Bei der Oxydation von Methylamin mit Sulfomonopersäure (BAMBERGER, SELIGMANN, *B.* **35**, 4299). Durch Kochen von chloressigsaurem Kalium mit Kaliumnitrit (KOLBE, *J. pr.* [2] **5**, 429; PREIBISCH, *J. pr.* [2] **8**, 316). Beim Erhitzen von nitroessigsaurem Kalium mit verd. Schwefelsäure (STEINKOPF, *B.* **42**, 2030).

Darst. Man neutralisiert 500 g Monochloressigsäure in 1 l Wasser mit 280—300 g fester calcinierter Soda und versetzt mit 300 g $NaNO_2$ in 500 g Wasser. $^1/_4$ der Reaktionsmischung erhitzt man in einem 2 l-Kolben, in den ein absteigender Kühler, ein Tropftrichter und ein mit einer Wasserstrahlpumpe in Verbindung stehendes, bis auf den Boden des Kolbens reichendes Rohr münden, zum Sieden und läßt den Rest des Reaktionsgemisches in solchem Tempo zufließen, daß ständig Nitromethan mit den Wasserdämpfen übergeht. Ist alles zugegeben, so erhitzt man noch so lange, bis kein Nitromethan mehr übergeht, und destilliert noch 250 ccm Wasser ab. Zur Verarbeitung weiterer Mengen wird durch Absaugen die Flüssigkeit im Reaktionskolben bis auf 100 ccm entfernt, der Kolben zum Sieden erhitzt und eine wie oben aus 500 g Chloressigsäure, Soda und $NaNO_2$ dargestellte Reaktionsmischung wie vorher zugetropft. Das Nitromethan wird möglichst rasch vom Wasser getrennt, über $CaCl_2$ getrocknet und über etwas HgO destilliert. Ausbeute 50 % (STEINKOPF, KIRCHHOFF, *B.* **42**, 3439; vgl. WAHL, *Bl.* [4] **5**, 180).

Öl. Erstarrt bei —25,5° (HOLLEMAN, *R.* **23**, 290). F: —28,5° (HENRY, *C.* **1907** I, 1312). $Kp_{764,7}$: 101—101,5° (R. SCHIFF, *B.* **19**, 567). — D_4^4: 1,1580; D_{10}^{10}: 1,1502; D_{15}^{15}: 1,1441; D_{20}^{20}: 1,1382; D_{25}^{25}: 1,1330 (PERKIN, *Soc.* **55**, 687). $D_4^{21,6}$: 1,1354 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 214). D_4^0 vac.: 1,1639; D_4^{25} vac.: 1,1307 (WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 228). D_4^{101}: 1,0236 (R. SCHIFF, *B.* **19**, 567). D^t: 1,1639 (1—0,001152 t) (WALDEN, *Ph. Ch.* **65**, 139). Ausdehnung: HENRY, *C.* **1907** I, 1312. — Lösungsvermögen für verschiedene Salze: WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 683. Lösungswärme von $(C_2H_5)_4NI$ und $(C_3H_7)_4NI$ in Nitromethan: WALDEN, *Ph. Ch.* **58**, 494. Kryoskopisches Verhalten in Ameisensäure und in Stickstoffdioxyd: BRUNI, BERTI, *R. A. L.* [5] **9** I, 275, 323; in absoluter Schwefelsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **65**, 50. Molekulare Siedepunktserhöhung: 19,5 (WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 296). Ionisierungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* **54**, 202; COFFETTI, *G.* **33** I, 67. — $n_\alpha^{21,6}$: 1,37884; $n_D^{21,6}$: 1,38133; $n_\beta^{21,6}$: 1,38771; $n_\gamma^{21,6}$: 1,39305 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 215). n_D^{20}: 1,39348 bis 1,39358 (HENRY, *C.* **1907** I, 1312). n_D^{25}: 1,37970 (WALDEN, *Ph. Ch.* **59**, 394). Molekularrefraktion: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 220; WALDEN, *Ph. Ch.* **59**, 394. Molekulardispersion: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 220. Absorptionsspektrum: BALY, DESCH, *Soc.* **93**, 1750. Absorptionsspektrum im Ultraviolett: HEDLEY, *B.* **41**, 1196. — Innere Reibung: J. WAGNER, *Ph. Ch.* **46**, 872; WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 228. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* **65**, 139; **66**, 395. — Molekulare Verbrennungswärme für Nitromethan-Dampf bei konstantem Druck: 169,8 Cal. (BERTHELOT, MATIGNON, *A. ch.* [6] **30**, 567); 180,90 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 343); bei konstantem Volum: 170,25 Cal. (B., M.). Molekulare Verbrennungswärme für flüssiges Nitromethan bei konstantem Druck: 169,5 Cal.; bei konstantem Volum: 169,95 Cal. (SWIETOSLAWSKI, *C.* **1909** II, 2144; *Ph. Ch.* **72**, 66.) Spez. Wärme: BERTHELOT, MATIGNON, *A. ch.* [6] **30**, 567; WALDEN, *Ph. Ch.* **58**, 490. — Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* **55**, 687. Dielektrizitätskonstante: SCHLUNDT, *C.* **1902** I, 3; WALDEN, *Ph. Ch.* **46**, 179. Elektrisches Leitvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* **46**, 158; BRUNER, *B.* **36**, 3297. Elektr. Leitfähigkeit in wäßr. Lösung: LEY, HANTZSCH, *B.* **39**, 3152. Elektr. Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak: FRANKLIN, KRAUS, *Am.* **23**, 295. — Nitromethan reagiert in wäßr. Lösung gegen Lackmus sauer (LEY, HANTZSCH, *B.* **39**, 3152).

Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 787. Nitromethan wird in Gegenwart von fein verteiltem Ni zwischen 150° und 180° durch überschüssigen Wasserstoff glatt zu Methylamin reduziert. Oberhalb 200° setzt eine Nebenreaktion, Bildung von NH_3 und CH_4, ein, die bis 320° stark zunimmt. In Gegenwart von fein verteiltem Cu tritt eine Reaktion vor 300° überhaupt nicht ein; zwischen 300° und 400° destilliert eine nach Pyridin und Blausäure riechende Flüssigkeit über, die eine Auflösung von Nitromethan in einer wäßr. Methylaminlösung vorstellt und farblose, sehr unbeständige Krystalle einer Additionsverbindung von Nitromethan und Methylamin abscheidet (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **135**, 226). Bei der Reduktion mit (1 Mol.-Gew.) $SnCl_2$ entstehen Methylamin und β-Methylhydroxylamin (HOFFMANN, V. MEYER, *B.* **24**, 3531). Reduktion zu Methylamin durch Natriumhydrosulfit: ALOY, RABAUT, *Bl.* [3] **33**, 655. Nascierende salpetrige Säure erzeugt Methylnitrolsäure (TSCHERNIAK, *A.* **180**, 166). Addiert bei Gegenwart von 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat Stickoxydgas unter Bildung des sehr zersetzlichen und explosiven Salzes des Nitromethylisonitramins (W. TRAUBE, *A.* **300**, 107). Beim Erhitzen mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure auf 150° werden Hydroxylamin und Ameisensäure gebildet (V. MEYER, LOCHER, *A.* **180**, 164). Erhitzt man mit Salzsäuregas gesättigtes Nitromethan im Rohr auf 130°, so erfolgt Spaltung nach der Gleichung: $CH_3 \cdot NO_2 + HCl = CO_2 + NH_4Cl$ (PFUNGST, *J. pr.* [2] **34**, 35). Mit rauchender Schwefelsäure erhitzt, zerfällt Nitromethan in CO und Hydroxylamin (PF.).

Bei der Einw. von konz. wäßr. Ammoniak bei niederer Temp. entsteht das Ammoniumsalz der Methazonsäure (s. Syst. No. 79) (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* **77**, 1263), bei der Einw. von Ätzalkalien die Alkalisalze der Methazonsäure (LECCO, *B.* **9**, 705; MEISTER, *B.* **40**, 3441). Nitromethan kondensiert sich mit aliphatischen Aldehyden in Gegenwart von KOH oder Kaliumbicarbonat zu Nitroalkoholen (HENRY, *C. r.* **120**, 1265; **121**, 210). Benzaldehyd gibt in Gegenwart von $ZnCl_2$ bei 160° im Rohr ω-Nitrostyrol (PRIEBS, *A.* **225**, 321). Erfolgt die Kondensation in Gegenwart von alkoholischen Alkalien (alkoholische Kalilauge, Natriumäthylatlösung) in der Kälte, so entsteht die Verbindung $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH:NO\cdot OK$, die bei der Zerlegung mit Essigsäure das Phenylnitroäthanol (HOLLEMAN, *R.* **23**, 298), bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure das ω-Nitrostyrol (THIELE, *B.* **32**, 1293; *A.* **325**, 7) liefert. Über die Kondensation von Nitromethan mit anderen aromatischen Aldehyden zu ω-Nitrostyrolen s.: POSNER, *B.* **31**, 656; KNOEVENAGEL, WALTER, *B.* **37**, 4502; KNOEVENAGEL D. R. P. 161171; *C.* **1905** II, 179; ROSENMUND, *B.* **42**, 4780. Gibt mit 1.2-naphthochinon-4-sulfonsaurem Kalium und Natronlauge in Alkohol 2-Oxy-1.4-naphthochinon-4-nitromethid (SACHS, BERTHOLD, ZAAR, *C.* **1907** I, 1131). Mit Bromcyan und Äther entsteht Bromnitromethan (SCHOLL, *B.* **29**, 2416). Freies Nitromethan reagiert nicht mit Diazoniumsalzen; nach Zusatz von Alkali tritt sofort Reaktion ein (vgl. die Reaktionsprodukte unter Diazobenzol; s. Syst. No. 2193) (BAMBERGER, SCHMIDT, *B.* **33**, 2049). Einwirkung von Zinkmethyl: HANTZSCH, HILLARD, *B.* **31**, 2065. Bei der Reaktion mit Piperidinomethanol entsteht die Verbindung $O_2N\cdot CH(CH_2\cdot NC_5H_{10})_2$ (HENRY, *B.* **38**, 2027).

Anwendung als Lösungsmittel für Acetylcellulosen und Nitrocellulosen: FISCHER, D. R. P. 201907; *C.* **1908** II, 1397.

Verbindungen mit Ammoniak. $CH_6O_2N_2 = CH_3\cdot NO_2 + NH_3$. *B.* Aus Nitromethan und flüssigem Ammoniak bei —33° (FRANKLIN, KRAUS, *Am. Soc.* **27**, 210). Farblose Krystallmasse, schmilzt zwischen 0° und 10°, verliert an der Luft Ammoniak. — $CH_9O_2N_3 = CH_3\cdot NO_2 + 2\,NH_3$. *B.* Aus Nitromethan und flüssigem Ammoniak bei —33° (FRANKLIN, KRAUS, *Am. Soc.* **27**, 210). Farblose Krystallmasse, schmilzt zwischen 0° und 10°; verliert an der Luft Ammoniak.

Natriumsalz des Nitromethans, Natrium-Isonitromethan, Natrium-aci-Nitromethan $CH_2:NO_2Na$ (MICHAEL, *J. pr.* [2] **37**, 507). *B.* Aus Nitromethan in Äther mittels alkoh. Natriumäthylats (V. MEYER, *B.* **27**, 1601) oder mittels Natriums (NEF, *A.* **280**, 273). — Das Salz explodiert beim Erhitzen sehr heftig (V. M.) und zersetzt sich mit wenig Wasser unter Erwärmung, zuweilen unter Explosion (N.; ZELINSKY, *B.* **27**, 3407). Mit alkoholischer Natronlauge (V. M., *A.* **171**, 33) oder in alkoh. Lösung mittels Natriumalkoholats (N., *A.* **280**, 272) dargestellt, bildet das Na-Salz Nadeln mit 1 Mol. Alkohol, den es im Vakuum langsam verliert. Das alkoholhaltige Salz ist weniger explosiv als das alkoholfreie (V. M., *A.* **171**, 33), verhält sich aber sonst wie dieses (N., *A.* **280**, 273). Hydrolyse des Na-Salzes in wäßr. Lösung: LEY, HANTZSCH, *B.* **39**, 3153. Elektrische Leitfähigkeit: ŠULC, *Ph. Ch.* **32**, 626. Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak: FRANKLIN, KRAUS, *Am. Soc.* **27**, 196. Wird von verdünnter Schwefelsäure in Formaldehyd, N_2O und wenig CO_2, salpetrige Säure und Hydroxylamin zerlegt (NEF, *A.* **280**, 273). In wäßriger Lösung gibt bei 0° Quecksilberchlorid einen weißen Niederschlag, der allmählich gelb wird; beim Kochen mit verdünnter Salzsäure entsteht daraus Knallquecksilber (NEF, *A.* **280**, 275; JONES, *Am.* **20**, 33; WÖHLER, *B.* **38**, 1353). Einwirkung von Benzoylchlorid: JONES, *Am.* **20**, 25. Liefert mit Phenylisocyanat in Benzol Nitroacetanilid und Nitromalonsäureanilid (MICHAEL, *B.* **29**, 1796; **38**, 40).

Chlornitromethan $CH_2O_2NCl = CH_2Cl\cdot NO_2$. *B.* Aus Natriumnitromethan und Chlorwasser (TSCHERNIAK, *B.* **8**, 608). — Öl. Kp: 122—123°; spez. Gew.: 1,466 bei 15°. Löslich in 20 Teilen H_2O, leicht löslich in Kalilauge.

Trichlornitromethan, Chlorpikrin $CO_2NCl_3 = CCl_3\cdot NO_2$. *B.* Bei der Destillation von Nitrokörpern mit Chlorkalklösung (STENHOUSE, *A.* **66**, 241). Bei der Destillation von Weingeist mit Kochsalz, Salpeter und Schwefelsäure (KEKULÉ, *A.* **101**, 212). Bei der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Chloral (KEKULÉ, *A.* **106**, 144) oder auf $CHCl_3$ (MILLS, *A.* **160**, 117). Beim Kochen von Chloroform mit Acetylnitrat (PICTET, KHOTINSKY, *B.* **40**, 1165). Bei der Einwirkung von Chlor auf Nitranilsäure (LEVY, JEDLICKA, *A.* **249**, 86). — *Darst.* 45 Teile frischer Chlorkalk, mit Wasser zum Brei angerührt, werden mit einer 30° warmen, gesättigten Lösung von 4,5 Teilen Pikrinsäure vermischt. Sobald die heftige Reaktion vorüber ist, destilliert man das Chlorpikrin ab (HOFMANN, *A.* **139**, 111). — Chlorpikrin ist eine Flüssigkeit, die stechend riecht und heftig reizende Wirkungen auf Augen und Schleimhäute ausübt. Erstarrt in einer Kältemischung. F: —64,0° (HAASE, *B.* **26**, 1053) —69,2° (korr.) (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **19**, 158). Kp_{743}: 112,8° (COSSA, *J.* **1872**, 298). Kp: 111,91° (korr.) (THORPE, *Soc.* **37**, 198). D_4^0: 1,69225 (THORPE). $D_4^{22,8}$: 1,6511 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 214). Fast unlöslich in Wasser. 1 Vol. Alkohol (von

80,5 $^0/_0$) löst 3,7 Vol. Chlorpikrin (Cossa). Kryoskopisches Verhalten: Bruni, Berti, *R. A. L.* [5] **9** I, 275. $n_\alpha^{22,8}$: 1,45793; $n_D^{22,8}$: 1,46075; $n_\beta^{22,8}$: 1,46785; $n_\gamma^{22,8}$: 1,47377 (Brühl, *Ph. Ch.* **16**, 215). Molekularrefraktion und -dispersion: Brühl, *Ph. Ch.* **16**, 220. Ausdehnungskoeffizient: Thorpe, *Soc.* **37**, 198. Magnetische Rotation: Perkin, *Soc.* **55**, 689. Spez. Leitvermögen: Bruner, *B.* **36**, 3298. — Gibt mit Eisen und Essigsäure Methylamin (Geisse, *A.* **109**, 282). Salzsaures Zinnchlorür wirkt nach der Gleichung: $C(NO_2)Cl_3 + 6H = CNCl + 2HCl + 2H_2O$ (Raschig, *B.* **18**, 3326). Verhalten gegen Kaliumbisulfit: Geisse, *A.* **109**, 284. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak unter Druck auf 100° entsteht Guanidin (Hofmann, *B.* **1**, 145). Liefert mit Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ Triphenylmethan und Triphenylcarbinol unter gleichzeitiger Bildung von HCl, NO und H_2O (Boedtker, *Bl.* [4] **3**, 727). Gibt mit Natriumalkoholat Orthokohlensäuretetraäthylester (Bassett, *A.* **132**, 56). Gibt mit KCN in wäßr.-alkoh. Lösung das Dinitril der Chlornitromalonsäure, $CCl(NO_2)(CN)_2$ (Bassett, *Z.* **1866**, 590). Einw. von Zinkmethyl und Zinkäthyl: Bewad, *J. pr.* [2] **48**, 366, 376.

Verbindung $CO_2NCl_3 + 2H_2S + 23H_2O$ (de Forcrand, *A. ch.* [5] **28**, 23).

Bromnitromethan $CH_2O_2NBr = CH_2Br \cdot NO_2$. *B.* Aus Natriumnitromethan und Brom (Tscherniak, *A.* **180**, 128). *Darst.* Bei allmählichem Eintragen (unter Kühlung) von Natriumnitromethan (dargestellt durch Vermischen der Lösungen von 10 g Nitromethan in 50 g absolutem Alkohol und 3,5 g Natrium in 70 g absolutem Alkohol und Trocknen des mit Äther gewaschenen Produktes) in die Lösung von 22 g Brom in 100 g CS_2 (Scholl, *B.* **29**, 1824). Man fügt die eisgekühlte Lösung von 15 g Nitromethan in 786 g eines Barytwassers, das 23,7 g BaO im Liter enthält, zu 39 g mit Eisstücken überschichteten Broms, schüttelt tüchtig durch, entfärbt mit SO_2 und destilliert die Lösung rasch ab. Die wäßrigen Destillate werden wiederholt übergetrieben, bis sie kein Öl mehr abscheiden (Ausbeute: 18 g) (Tscherniak, *B.* **30**, 2588). — Flüssigkeit von durchdringendem Geruch und ätzenden Eigenschaften. $Kp_{742,5}$: 147,5—149,5° (T., *B.* **30**, 2588). Kp_{715}: 146° (Sch.). In Wasser unlöslich, in Alkali löslich. — Gibt, in der äquivalenten Menge Kalilauge gelöst, mit der äquivalenten Menge Brom Dibromnitromethan neben Tribromnitromethan (T., *A.* **180**, 130). Kondensation mit Aldehyden: Maas, *C.* **1899** I, 179.

Dibromnitromethan $CHO_2NBr_2 = CHBr_2 \cdot NO_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen (unter Kühlung) von Natriumbromnitromethan (dargestellt durch Eintragen von 1,6 g Natrium, gelöst in 32 g Alkohol, in die Lösung von 10 g Bromnitromethan in 50 g Alkohol und Waschen des Produktes mit Äther) in die Lösung von 9,2 g Brom in 50 g CS_2 (Scholl, *B.* **29**, 1825). — Flüssig. Kp_{12}: 58,5—60°. — K-Salz. Orangerotes Pulver. Zers. sich beim Erhitzen plötzlich, aber ohne Explosion unter Bildung von KBr.

Chlordibromnitromethan $CO_2NClBr_2 = CClBr_2 \cdot NO_2$. *B.* Durch Lösen von Chlornitromethan in Kali und Versetzen mit Brom (Tscherniak, *B.* **8**, 610). — Nur im Wasserdampfe zu verflüchtigendes Öl; spez. Gew.: 2,421 bei 15°; in Kali unlöslich.

Tribromnitromethan, Brompikrin $CO_2NBr_3 = CBr_3 \cdot NO_2$. *B.* Aus Pikrinsäure und Bromkalk (Stenhouse, *A.* **91**, 307; Groves, Bolas, *A.* **155**, 253). Aus Nitromethan mit Brom und Kalilauge (Meyer, Tscherniak, *A.* **180**, 122). Bei der Einw. von Brom auf Nitranilsäure (Levy, Jedlicka, *A.* **249**, 85). — *Darst.* 4 Tle. CaO werden mit 50 Tln. H_2O übergossen, nach dem Erkalten 6 Tle. Brom allmählich zugesetzt und hierauf noch 1 Tl. Pikrinsäure. Das Gemenge wird rasch destilliert (G., B.). Das Rohprodukt enthält wahrscheinlich Dibromdinitromethan, das nach der Gleichung $2C(NO_2)Br_3 + Ca(NO_2)_2 = CaBr_2 + CBr_2(NO_2)_2$ entstanden ist, und sich ihm durch konz. Kalilauge als Bromdinitromethankalium $C(NO_2)_2BrK$ entziehen läßt (Scholl, Brenneisen, *B.* **31**, 654). — Prismatische Krystalle von heftigem Geruche, die bei 10,25° schmelzen (G., B.). Kp: 127° bei 118 mm (L., J.). Spez. Gew.: 2,811 bei 12,5° (G., B.). Gibt mit Brom: CBr_4 (G., B.). — Liefert mit KCN in alkoholischer Lösung und in der Kälte neben Bromcyan symmetrisches Dikaliumtetranitroäthan (Sch., Br., *B.* **31**, 647).

Jodnitromethan $CH_2O_2NI = CH_2I \cdot NO_2$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 3 g CH_2I_2 in 20 ccm Äther mit 5 g $AgNO_2$ und einer Spur Jod, kocht $^3/_4$ Stunden lang und läßt einige Stunden stehen (Russanow, *B.* **25**, 2636). — Stechend riechendes Öl. Unbeständig. — $Na \cdot CHO_2NI$. Weißes Pulver. Explodiert beim Erhitzen.

Methylnitrolsäure $CH_2O_3N_2 = HC(:NOH) \cdot NO_2$ s. Syst. No. 156.

Dinitromethan $CH_2O_4N_2 = CH_2(NO_2)_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Einleiten von H_2S in eine mit NH_3 versetzte konzentrierte wäßrige Lösung des Kaliumsalzes des Bromdinitromethans (Villiers, *Bl.* [2] **41**, 282; vgl. Losanitsch, *B.* **16**, 51). Bei der Einw. kalter verd. Schwefelsäure auf symm. Tetranitroäthankalium (Scholl, A. Schmidt, *B.* **35**, 4288). — *Darst.* Man trägt 2 Tle. Dibromdinitromethan in eine gekühlte Lösung von 3 Tln. As_2O_3 und 6 Tln. KOH in 6—8 Tle. Wasser ein, läßt einige Stunden stehen und kocht darauf kurze Zeit. Das beim Abkühlen sich ausscheidende Kaliumsalz kry-

stallisiert man zweimal aus Wasser um, suspendiert es dann in Eiswasser, fügt Äther hinzu und zersetzt das Salz durch Eintröpfeln von verdünnter Schwefelsäure (DUDEN, *B.* **26**, 3004). — Bleibt bei —15° flüssig. Sehr unbeständig. Unzersetzt flüchtig mit Benzoldämpfen (D.). Absorptionsspektrum in Ultraviolett: HEDLEY, *B.* **41**, 1197. Reagiert in wäßriger Lösung sauer und besitzt Leitfähigkeit (HANTZSCH, VEIT, *B.* **32**, 610, 624). Treibt CO_2 aus Carbonaten aus (D.). — Das Kaliumsalz gibt in Gegenwart von KOH mit Chlor das Chlordinitromethankalium; in analoger Weise reagieren Brom und Jod (VILLIERS, *Bl.* [2] **41**, 284, **43**, 323). Das Silbersalz liefert mit CH_3I Dinitroäthan (D.). Das K-Salz kondensiert sich mit Formaldehyd zum K-Salz des aci-Dinitroäthylalkohols $K\cdot O_2N:C(NO_2)\cdot CH_2\cdot OH$. Analog verläuft die Reaktion mit anderen Aldehyden (DUDEN, PONNDORF, *B.* **38**, 2031). Mit Aldehydammoniak entsteht 1.1-Dinitro-2-amino-propan (DUDEN, BOCK, REID, *B.* **38**, 2038). Benzoldiazoniumchlorid erzeugt Dinitromethanbisazobenzol (D.). — $NH_4\cdot CHO_4N_2$. Feine hellgelbe Nadeln (aus Äther + Alkohol). Verpufft bei 105° (D.). Unbeständig. — $K\cdot CHO_4N_2$ bildet hellgelbe, glänzende, monokline Prismen. Explodiert heftig beim Erhitzen auf 205° (D.). 1 Tl. löst sich bei 15° in 43 Tln., bei 100° in 1,9 Tln. Wasser. — $8K\cdot CHO_4N_2 + 3K_2SO_4$. Gelbliche Krystalle (V., *Bl.* [2] **41**, 284). — $Ba(CHO_4N_2)_2 + 2H_2O$. Hellgelbe Nadeln, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (D.). — $Ag\cdot CHO_4N_2$. Glänzende, gelbgrüne Blättchen. Zersetzt sich bei 135° (D.).

Chlordinitromethan $CHO_4N_2Cl = CHCl(NO_2)_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Behandeln von Chlorbromdinitromethan mit alkoholischem Kali (LOSANITSCH, *B.* **17**, 849) und aus Dinitromethan mit Chlor und Kali (VILLIERS, *Bl.* [2] **43**, 323; vgl. LOSANITSCH, *B.* **16**, 51). — Nur in Form des Kaliumsalzes bekannt. — $K\cdot CClO_4N_2$. Große, gelbe Krystalle. Explodiert bei 145° (L.). Leicht löslich in warmem Wasser, wenig in Alkohol. Leitet man Chlor in die wäßrige Lösung, so entsteht Dichlordinitromethan.

Dichlordinitromethan $CO_4N_2Cl_2 = CCl_2(NO_2)_2$. *B.* Durch Destillation von Naphthalintetrachlorid $C_{10}H_8Cl_4$ mit konzentrierter Salpetersäure (MARIGNAC, *A.* **38**, 16). Beim Einleiten von Chlor in eine wäßrige Lösung von Chlordinitromethan (LOSANITSCH, *B.* **17**, 849). — *Darst.* Man übergießt 200 g rohes Naphthalintetrachlorid mit 400 ccm rauchender Salpetersäure und destilliert, sobald die heftige Reaktion vorüber ist, so lange, bis der Rückstand stark zu schäumen anfängt. Dann wird das Destillat mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt und für sich destilliert (RASCHIG, *B.* **18**, 3328). — Mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl, dessen Dämpfe die Augen reizen. Kp: über 100°; spez. Gew.: 1,685 bei 15°. Liefert mit salzsaurem Zinnchlorür Hydroxylamin (R.).

Bromdinitromethan $CHO_4N_2Br = CHBr(NO_2)_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei der Einw. von alkoholischer Kalilauge auf Dibromdinitromethan (VILLIERS, *Bl.* [2] **37**, 452; LOSANITSCH, *B.* **16**, 51). Das Kaliumsalz entsteht durch Einw. von 25%iger Kalilauge auf 1.1.2-Tribrom-1.2.2-trinitroäthan (SCHOLL, BRENNEISEN, *B.* **31**, 653). Man erhält das Kaliumsalz, wenn man α-Dibromhydrin mit Salpetersäure (D: 1,48) auf dem Wasserbade erwärmt und die überdestillierenden öligen Anteile der Reaktionsprodukte mit absolut-alkoholischer Kalilauge behandelt (ASCHAN, *B.* **23**, 1828). Das Kaliumsalz entsteht, wenn man α-Dibromcampher mit einem Gemisch von rauchender und konzentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt und die hierbei überdestillierenden Anteile der Reaktionsprodukte mit alkoholischer Kalilauge behandelt (KACHLER, SPITZER, *M.* **4**, 554; vgl. WOLFF, *B.* **26**, 2219). — $K\cdot CO_4N_2Br$. Trikline (v. ZEPHAROVICH, *M.* **4**, 561) gelbe Krystalle aus Wasser (K., SP.). Verpufft bei 165° (SCHOLL, A. SCHMIDT, *B.* **35**, 4292). D^{14}: 1,25 (V., *Bl.* [2] **37**, 453). In Wasser löslich mit gelber Farbe; in Alkohol und Äther unlöslich (K., SP.). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: HEDLEY, *B.* **41**, 1199. Bei der Einw. von verdünnten Säuren entsteht Dibromdinitromethan (L., *B.* **16**, 51; WOLFF, *B.* **26**, 2219). Bei der Reduktion mittels Schwefelammonium entsteht Dinitromethan (VILLIERS, *Bl.* [2] **41**, 282). — $Ag\cdot CBr(NO_2)_2$. Glänzende, goldgelbe Nadeln, erhalten durch Fällen des Kaliumsalzes mit $AgNO_3$ (V., *Bl.* [2] **43**, 323).

Chlorbromdinitromethan $CO_4N_2ClBr = CClBr(NO_2)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine wäßrige Lösung des Kaliumsalzes von Bromdinitromethan (LOSANITSCH, *B.* **17**, 848). — Gelbliches, erstickend riechendes, schweres Öl. Zersetzt sich beim Erhitzen. Leicht löslich in Alkohol. Liefert mit Kalilauge Chlordinitromethan.

Dibromdinitromethan $CO_4N_2Br_2 = CBr_2(NO_2)_2$ [oder $O_2N\cdot BrC\overset{O}{\frown}N\cdot OBr$? (WILLSTÄTTER, HOTTENROTH, *B.* **37**, 1779)]. *B.* Bei der Einw. von Bromwasser auf Dinitromethankalium (SCHOLL, A. SCHMIDT, *B.* **35**, 4291). Bei der Einw. von verdünnten Säuren auf Bromdinitromethankalium (LOSANITSCH, *B.* **16**, 51; WOLFF, *B.* **26**, 2219). Beim Erhitzen von Äthylenbromid mit rauchender Salpetersäure (VILLIERS, *Bl.* [2] **37**, 452; vgl. LOSANITSCH, *B.* **16**, 51). Aus Tribromtrinitroäthan, $C(NO_2)Br_2\cdot C(NO_2)_2Br$, beim Erhitzen unter 50 mm Druck (SCHOLL, BRENNEISEN, *B.* **31**, 650). Beim $^1/_4$-stdg. Erhitzen von Bromisonitrosoaceton, $CH_3\cdot CO\cdot C(Br):NOH$, mit der gleichen Menge Salpetersäure (D: 1,48),

auf dem Wasserbade (PONZIO, CHARRIER, G. 37 II, 102). Entsteht neben Monobrombernsteinsäure, Fumarsäure und Oxalsäure beim Erwärmen von 1 Tl. Dibromlävulinsäure mit 4 Tln. konz. Salpetersäure (WOLFF, B. 26, 2217). Beim Erwärmen von symm. Tribromanilin mit konz. Salpetersäure (LOSANITSCH, B. 15, 472). Bei der Destillation von p-Bromphenol oder Dibrom-p-toluidin (F: 72—73°) mit konz. Salpetersäure (LOSANITSCH, B. 16, 51, 2731). Entsteht wahrscheinlich neben Brompikrin bei der Destillation der Pikrinsäure mit Bromkalk, da sich dem rohen Brompikrin durch konz. Kalilauge Bromdinitromethankalium entziehen läßt (SCHOLL, BRENNEISEN, B. 31, 654). Entsteht neben anderen Produkten beim Erwärmen von 2.4-Dibromocyclopentendion-(1,3) mit verdünnter Salpetersäure (WOLFF, RÜDEL, A. 294, 198). — Schweres gelbes Öl. Erstarrt unterhalb 0° und schmilzt bei +4° bis 5° (SCHOLL, BRENNEISEN, B. 31, 651). Erstarrt bei 6° zu weißen Blättchen und schmilzt bei 10° (WOLFF). Kp_{12}: 78—80° (ohne Zersetzung) (SCHOLL, BRENNEISEN, B. 31, 651). Kp_{12}: 86° (SCHOLL, A. SCHMIDT, B. 35, 4291). In Wasser unlöslich, mit Alkohol in jedem Verhältnis mischbar (LOSANITSCH, B. 15, 473). Ist mit Wasserdampf flüchtig (LOSANITSCH, B. 15, 473). Explodiert bei 158° (SCHOLL, BRENNEISEN, B. 31, 651). — Gibt mit arsenigsaurem Kalium in wäßr. Kalilauge das Dinitromethankalium (DUDEN, B. 26, 3004). Gibt in alkoholischer Lösung mit Kalilauge das Bromdinitromethankalium (LOSANITSCH, B. 15, 473).

Joddinitromethan $CHO_4N_2I = CHI(NO_2)_2$. B. Das Kaliumsalz entsteht aus Dinitromethan mit Jod und Kali (VILLIERS, Bl. [2] 43, 323; vgl. LOSANITSCH, B. 16, 51). — $K\cdot CO_4N_2I$. Gelbe, orangeglänzende Tafeln. Schwärzt sich rasch.

Trinitromethan, Nitroform $CHO_6N_3 = CH(NO_2)_3$. B. Das Ammoniumsalz entsteht bei der Einw. von Ammoniak auf Tetranitromethan (HANTZSCH, RINCKENBERGER, B. 32, 635; PICTET, GENEQUAND, B. 36, 2227; FRANKLIN, KRAUS, Am. Soc. 27, 212). Nitroform entsteht bei der Oxydation des Acetylens mittels Salpetersäure (D: 1,52), neben anderen Produkten (BASCHIERI, R. A. L. [5] 9 I, 392). Das Ammoniumsalz entsteht bei der Einw. von Wasser oder Alkohol auf Trinitroacetonitril (SCHISCHKOW, A. 101, 216; 103, 364). Man zerlegt das Ammoniumsalz mit konz. Schwefelsäure. — *Darst.* Man versetzt alkoholisches Kali oder Kaliumäthylat tropfenweise unter Abkühlung mit Tetranitromethan, zersetzt das ausfallende Kaliumsalz mit verdünnter Schwefelsäure und äthert aus (HANTZSCH, RINCKENBERGER, B. 32, 631). — Weiße Krystalle. F: 15°. Nitroform löst sich in Wasser mit intensiv gelber Farbe; durch viel Mineralsäure wird die Lösung entfärbt; die wäßr. Lösung besitzt erhebliches Leitungsvermögen (HANTZSCH, RINCKENBERGER, B. 32, 633; HANTZSCH, B. 39, 2482). Leitfähigkeit in Pyridin-Lösung: HANTZSCH, CALDWELL, Ph. Ch. 61, 230. Verhalten gegen NH_3: HANTZSCH, DOLLFUS, B. 35, 257. Absorptionsspektrum im Ultraviolett: HEDLEY, B. 41, 1198. — Explodiert beim raschen Erhitzen (S.). Mit Zinn und Salzsäure liefert es NH_3, $NH_2(OH)$, CNH und wenig N_2O (MEYER, LOCHER, A. 180, 172). Die Salze sind in festem Zustand wenig haltbar und verwandeln sich schließlich in Nitrate (H., R.).

Ammoniumsalz $(NO_2)_2C:NO\cdot ONH_4$. Gelbe Nadeln aus Wasser (H., R.). Zersetzt sich bei 200°. Gibt mit überschüssigem NH_3 ein flüssiges Additionsprodukt. — Kaliumsalz $(NO_2)_2C:NO\cdot OK$ Gelbe Krystalle aus Wasser (H., R.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. Explodiert bei 97—99°. — Silbersalz $CO_6N_3Ag + H_2O = (NO_2)_2CH\cdot NO(OH)(OAg)$ (?). B. Durch anhaltendes Schütteln einer ätherischen Nitroformlösung mit feuchtem Silberoxyd (H., R.). Krystallnadeln. Leicht löslich in Äther und zersetzlich. Liefert mit Jod in Äther Jodpikrin (HANTZSCH, B. 39, 2479; MEISENHEIMER, SCHWARZ, B. 39, 2551). Mit Methyljodid entsteht 1.1.1-Trinitroäthan (H., R.). — Nitroformsilber-Methyljodid $C(NO_2)_3Ag\cdot 2CH_3I$. B. Aus Nitroformsilber und CH_3I in Äther bei —75° (HANTZSCH, CALDWELL, B. 39, 2474). Gelbe Krystalle. Unter wasserfreien Flüssigkeiten unterhalb 0° lange haltbar. Zersetzt sich zwischen +6° und +8° explosionsartig in Trinitroäthan und AgI. Unter wasserhaltiger Flüssigkeit erfolgt weit unterhalb 0° Übergang in Nitroform. — Quecksilbersalz $Hg(CO_6N_3)_2$. B. Analog dem Silbersalz (LEY, KISSEL, B. 32, 1366). Farblose, anscheinend prismatische Krystalle (aus Äther); sehr leicht löslich in organischen Solventien. Färbung und Leitfähigkeit in verschiedenen Lösungsmitteln: LEY, KISSEL, B. 32, 1366; LEY, B. 38, 973. Gibt mit Pyridin eine intensiv gelbe Doppelverbindung.

Bromtrinitromethan, Brompikrin $CO_6N_3Br = CBr(NO_2)_3$. B. Aus Nitroform und Brom am Sonnenlicht (SCHISCHKOW, A. 119, 247). — Nur mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtige Flüssigkeit. Wird unter 12° fest, zersetzt sich bei 140°; spez. Gew.: 2,8.

Jodtrinitromethan, Jodpikrin $CO_6N_3I = CI(NO_2)_3$. B. Aus Nitroformsilber und Jod in Äther (HANTZSCH, B. 39, 2479; MEISENHEIMER, SCHWARZ, B. 39, 2551). — Farblose Prismen (H.); hellgelbe Blättchen (aus Petroläther) (M., S.). F: 55—56° (M., S.); 58° (H.). Kp_{12}: 48—48,5° (M., S.). In heißem Alkohol, Benzol, Ligroin löslich (H.), in Wasser unlöslich (M., S.). — Zersetzt sich rasch beim Aufbewahren (M., S.). Liefert mit $AgNO_3$ Tetranitromethan; mit KOH entsteht Nitroformkalium (H.).

Tetranitromethan, $CO_8N_4 = C(NO_2)_4$ [oder $(O_2N)_2C \overset{O}{\frown} N\cdot O\cdot NO_2$? (WILLSTÄTTER, HOTTENROTH, *B.* **37**, 1779)]. *B.* Durch Lösen von Nitroform in einem erhitzten Gemisch von rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure (SCHISCHKOW, *A.* **119**. 248). Aus Jodpikrin und $AgNO_2$ (HANTZSCH, *B.* **39**, 2479). Aus aromatischen Kohlenwasserstoffen oder deren Nitroderivaten durch Erhitzen mit hochprozentiger oder anhydridhaltiger Salpeterschwefelsäure (CLAESSEN, D. R. P. 184229; *C.* **1907** II, 366). Durch Einw. von Diacetylorthosalpetersäure oder rauch. Salpetersäure auf Essigsäureanhydrid, anfänglich unter Kühlung, später unter Kochen am Rückflußkühler (PICTET, GENEQUAND, *B.* **36**, 2225). Durch Erhitzen von Acetylnitrat mit Essigsäureanhydrid oder Essigsäure auf etwa 60° (PICTET, KHOTINSKY, *C. r.* **144**, 211; *B.* **40**, 1164, 1165). Aus Essigsäureanhydrid und Stickstoffpentoxyd unterhalb 40° (SCHENK, D. R. P. 211198, 211199; *C.* **1909** II, 81). — Farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit. Erstarrt bei +13° krystallinisch (SCHI.). Kp: 126° (SCHI.). D_4^{13}: 1,650 (P., G.). In Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther leicht löslich (SCHI.) n_D^{13}: 1,43985 (P., G.). Dielektrizitäts-Konstante: WALDEN, *Ph. Ch.* **46**, 180. Elektrisches Leitvermögen: W., *Ph. Ch.* **46**, 180. Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak: FRANKLIN, KRAUS, *Am. Soc.* **27**, 196. — Bei Einw. von 1 Mol.-Gew. NH_3 in einem Bade von flüssigem Ammoniak auf Tetranitromethan, entsteht die Verbindung $C(NO_2)_4 + NH_3$, bei Einw. von mehr NH_3 wird das Ammonium-Salz des Trinitromethans gebildet (F., K., *Am. Soc.* **27**, 211), das auch mit alkoholischem Ammoniak entsteht (P., G., *B.* **36**, 2227). Tetranitromethan zerfällt mit alkoholischem Kali glatt in Nitroform und Äthylnitrat (HANTZSCH, RINCKENBERGER, *B.* **32**, 628). Über die Bildung farbiger Additionsverbindungen mit ungesättigten Körpern vgl.: WERNER, *B.* **42**, 4324.

Verbindung $CH_3O_8N_5 = C(NO_2)_4 + NH_3$. *B.* Aus Tetranitromethan und 1 Mol.-Gew. Ammoniak in einem Bade von flüssigem Ammoniak (FRANKLIN, KRAUS, *Am. Soc.* **27**, 211). Flüssigkeit, gibt beim Erwärmen auf Zimmertemperatur sein Ammoniak ab.

Azidomethan, Methylazid, $CH_3N_3 = CH_3\cdot N\!\left\langle{N \atop \| \atop N}\right.$[1]. *B.* Bei gelindem Erwärmen einer wäßrigen, stark alkalischen Lösung von Stickstoffnatrium mit Dimethylsulfat (DIMROTH, W. WISLICENUS, *B.* **38**, 1573). — Leichtbewegliche, farblose Flüssigkeit von etwas ätherischem, zugleich aber an Stickstoffwasserstoffsäure erinnernden, unangenehmem Geruch; siedet zwischen 20° und 21°; D_{15}^{4}: 0,869. Die Explosionstemperatur liegt oberhalb 500°. Liefert bei Zers. seines Reaktions-Prod. mit Methylmagnesiumjodid durch ammoniakalische NH_4Cl-Lösung Dimethyltriazen (DIMROTH, *B.* **39**, 3906).

2. Äthan, Dimethyl $C_2H_6 = CH_3\cdot CH_3$.

V. Äthan findet sich in fast allen Erdgasen (vgl. ENGLER, v. HÖFER, Das Erdöl, Bd. I [Leipzig 1913], S. 239). Aus dem Delamater „Gasbrunnen“ bei Pittsburg (Pennsylvanien) entweicht es, gemengt mit wenig CO und CO_2 (L. SMITH, *A. ch.* [5] **8**, 566). Die Gase der Naphthaquelle von Berekei (Daghestansches Gebiet) enthalten 19,92% Äthan (CHARITSCHKOW, *C.* **1904** I, 1627). Äthan kommt im pennsylvanischen (RONALDS, *Soc.* **18**, 54; *J. pr.* [1] **94**, 420) und rumänischen (PONI, *C.* **1900** II, 452) Petroleum gelöst vor.

B. Entsteht in kleiner Menge neben Methan und Acetylen beim Übergehen des elektrischen Lichtbogens zwischen Kohlenspitzen in einer Wasserstoffatmosphäre (BONE, JERDAN, *Soc.* **79**, 1042). Aus Methyljodid und Zink (FRANKLAND, *A.* **71**, 213). Beim Erhitzen von Methyljodid mit Natrium und Äther im Rohr auf 100° (WANKLYN, BUCKEISEN, *A.* **116**, 329). Beim Erhitzen von (mit 3 Vol. CO_2 verd.) Azomethan (THIELE, *B.* **42**, 2579). Aus Zinkäthyl und Wasser oder Äthyljodid, Zink und Wasser bei 180° (FRANKLAND, *A.* **71**, 203; **85**, 360; **95**, 53). Aus Äthyljodid, Alkohol und Zinkstaub (SABANEJEW, *B.* **9**, 1810). Durch Erhitzen von Äthyljodid mit Kaliumhydrür auf 180—200° im geschlossenen Rohr (MOISSAN, *C. r.* **134**, 389; *A. ch.* [8] **6**, 313). Durch Einw. von NH_3 oder primären oder sekundären Aminen auf die äther. Lösung eines Äthylmagnesiumhalogenids, $C_2H_5\cdot MgHlg$ (MEUNIER, *C. r.* **136**, 758). Neben Äthylamin durch Einw. von Äthyljodid auf eine absolut wasserfreie Lösung von Natriumammonium in flüssigem Ammoniak (LEBEAU, *C. r.* **140**, 1043, 1264; *Bl.* [3] **33**, 1090, 1093). — Durch Einw. von Alkalimetallammoniumverbindungen auf Äthylidenchlorid in flüssigem Ammoniak neben anderen Produkten (CHABLAY, *C. r.* **142**, 94). Aus Quecksilberdiäthyl und konz. Schwefelsäure (SCHORLEMMER, *A.* **132**, 234). Bei der thermischen Zers. von Äthylen und Acetylen bei nicht zu hohen Temperaturen

[1]) Nach dem für die 4. Auflage geltenden Literatur-Schlußtermin [1. I. 1910] nimmt THIELE (*B.* **44**, 2524) für Methylazid die Konstitution $CH_3\cdot N:N\!:\!N$ an.

(BONE, COWARD, *Soc.* 93, 1216, 1220). Durch elektrolytische Reduktion von Acetylen (BILLITZER, *M.* 23, 209). Aus Äthylen und Wasserstoff bei ca. 500° (BERTHELOT, *A. ch.* [4] 9, 431; *Bl.* [2] 39, 145). Beim Überleiten eines Gemisches von Äthylen und Wasserstoff über reduzierte Metalle; am besten wirkt Ni, weniger gut Co und Cu, am schlechtesten Fe (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* 124, 1360; 130, 1761). Durch Überleiten eines Gemisches von Äthylen mit überschüssigem Wasserstoff über Platinschwarz oder Platinschwamm bei einer Temperatur oberhalb 180° (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* 131, 42; vgl. v. WILDE, *B.* 7, 353). Durch Reduktion von Äthylen mit Wasserstoff-Gas in Gegenwart von kolloidalem Pd (PAAL, HARTMANN, *B.* 42, 2240). Durch Vereinigung von Acetylen mit Wasserstoff beim Überleiten über reduziertes Nickel (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* 128, 1173). Durch Überleiten eines Gemisches von Acetylen mit überschüssigem Wasserstoff über Platinschwarz bereits bei gewöhnlicher Temperatur (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* 131, 41; vgl. v. WILDE, *B.* 7, 353). Beim Destillieren von Äthylalkohol über erhitzte Holzkohle, deren Temp. dunkle Rotglut nicht erreicht: $C_2H_6O + C = C_2H_6 + CO$ (EHRENFELD, *J. pr.* [2] 67, 59). Durch Erhitzen von Essigsäure mit Jodwasserstoff (BERTHELOT, *A. ch.* [4] 20, 478). Durch Elektrolyse der Essigsäure oder ihrer Salze; hierbei entweicht am positiven Pol ein Gemenge von Kohlensäure und Äthan (KOLBE, *A.* 69, 279; vgl. auch FOERSTER, PIGUET, *Z. El. Ch.* 10, 729). Durch Erwärmen von überschüssigem Bariumhyperoxyd mit Essigsäureanhydrid (SCHÜTZENBERGER, *A.* 137, 38; DARLING, *A.* 150, 216). Durch Überleiten von Propionsäure über fein verteiltes Ni bei 250° (MAILHE, *Ch. Z.* 33, 253; *Bl.* [4] 5, 621). Durch Erhitzen von Äthylcyanid mit Kalium (FRANKLAND, KOLBE, *A.* 65, 269). Durch Einw. von Licht auf Methyläthylketon in Wasser unter Luftabschluß, neben Essigsäure (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 40, 2416; *R. A. L.* [5] 16 I, 835; *A. ch.* [8] 11, 433). Durch Zersetzung des 2.6-Dioxy-3.5-dicyan-4-methyl-4-äthyl-dihydropyridins (aus Cyanessigester, NH_3 und Methyläthylketon) in neutraler wäßriger Lösung oder beim Erhitzen auf 120° (GUARESCHI, GRANDE, *C.* 1898 II, 544).

Darst. Aus Äthyljodid in absolutem Alkohol mittels des Zink-Kupfer-Paares (GLADSTONE, TRIBE, *B.* 6, 202; FRANKLAND, *Soc.* 47, 236). Durch Zersetzung von Magnesiumäthyljodid (in ätherischer Lösung) mit Wasser (TISSIER, GRIGNARD, *C. r.* 132, 835) oder festem Salmiak (HOUBEN, *B.* 38, 3019). Aus Äthyljodid in Alkohol durch Einw. auf Magnesium bezw. auf ein Gemisch von Mg und Kupfersulfat (WOLKOW, B. MENSCHUTKIN, *C.* 1900 I, 154). Durch Erhitzen von 9 Tln. Äthyljodid mit 2,6 Tln. $AlCl_3$ auf 140—150° (KÖHNLEIN, *B.* 16, 562; vgl. dazu KLUGE, *A.* 282, 214). Ein Gemisch von gleichen Vol. Äthylen und Wasserstoff wird über eine gegen 150° erhitzte Schicht von reduziertem Ni geleitet (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* 124, 1360).

Farb- und geruchloses Gas, das mit schwach leuchtender Flamme brennt. F: —172,1° (LADENBURG, KRÜGEL, *B.* 33, 638). Ist bei —195° noch flüssig (LEBEAU, *C. r.* 140, 1456; *Bl.* [3] 33, 1139). Wird bei +4° unter 46 Atmosphären Druck flüssig (CAILLETET, *J.* 1877, 68). Siedepunkt des verflüssigten Äthans: —93° bei 1 Atmosphäre; ±0° bei 23,8 Atmosphären; +23,5° bei 40,4 Atmosphären; +29° bei 46,7 Atmosphären (OLSZEWSKI, *B.* 27, 3306). Kp_{735}: —89,5° (HAINLEN, *A.* 282, 245). Kp_{749}: —84,1° (LADENBURG, KRÜGEL, *B.* 33, 638). — Gewicht eines Liters Äthan bei 0°, 760 mm, auf dem Meeresspiegel und dem 45. Breitegrad: 1,3562 g (BAUME, PERROT, *C.* 1909 II, 1045). Gasdichte: GUYE, *Bl.* [4] 5, 339. Dichte des verflüssigten Äthans bei 0°: 0,446, bei 10,5°: 0,396 (HAINLEN, *A.* 282, 245). — 1 Vol. absoluter Alkohol löst $1^1/_2$ Vol. Äthan (BERTHELOT, *J.* 1867, 344). 1 Vol. Wasser löst bei 0,36° 0,09728 Vol. Äthan, bei 20° 0,04724 Vol., bei 50° 0,02459, bei 79,97° 0,01826 Vol. (WINKLER, *B.* 34, 1421). Interpolationsformeln zur Berechnung der Löslichkeit von Äthan in Wasser bei Temperaturen von 0° bis 80°: WINKLER, *B.* 34, 1421; vgl. dazu BUNSEN, *A.* 93, 18; SCHICKENDANTZ, *A.* 109, 117; SCHORLEMMER, *A.* 132, 237. Äthan scheint mit Wasser ein Hydrat, $C_2H_6+7H_2O$ (thermochemisch berechnet), zu bilden (DE FORCRAND, *C. r.* 135, 959). Äthan löst sich in flüssigem Sauerstoff leicht auf und erhöht dessen Siedepunkt in normaler Weise (HUNTER, *C.* 1906 II, 485). Verflüssigtes Äthan löst Chlor, Chlorwasserstoff, Antimonwasserstoff und auch etwas Wasserstoff (STOCK, SIEBERT, *B.* 38, 3842 Anm. 1). — Brechungsvermögen und Dispersion: LORIA, *C.* 1909 I, 1743; *Ann. d. Physik* [4] 29, 618. Entzündungstemperatur: DIXON, COWARD, *Soc.* 95, 519. Molekulare Verbrennungswärme des Äthangases bei konstantem Druck: 370,44 Cal. (THOMSEN, *Thermochemische Untersuchungen* 4, 51; *Ph. Ch.* 52, 343); 372,3 Cal. (BERTHELOT, MATIGNON, *A. ch.* [6] 30, 559); bei konstantem Volum: 370,6 Cal. (B., M.). Verhältnis der spez. Wärmen: DANIEL, PIERRON, *Bl.* [3] 21, 801. Kritische Konstanten: OLSZEWSKI, *B.* 27, 3306; HAINLEN, *A.* 282, 245; KUENEN, *C.* 1897 II, 540.

Äthan zersetzt sich bei 1000° und darüber in Kohlenstoff, Wasserstoff und Methan; bei weniger hohen Temperaturen entstehen außerdem Äthylen und Acetylen (BONE, COWARD, *Soc.* 93, 1211). Wird von glühendem Al in Kohlenstoff und Wasserstoff zerlegt (KUSNEZOW, *B.* 40, 2872). Betrag der Zersetzung beim Glühen mit Mg: LIDOW, KUS., *C.* 1906 I, 829. Äthan wird beim Überleiten über fein verteiltes, auf 325° erhitztes Nickel unter Bildung

von Kohlenstoff und Methan zersetzt (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **124**, 1360). Verhalten bei der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 559. Ist (auch in völlig trocknem Zustand) durch Sauerstoff oxydierbar (BONE, ANDREW, *Soc.* **89**, 659). Liefert bei der langsamen Verbindung mit Sauerstoff unterhalb der Entzündungstemperatur zunächst Acetaldehyd und Wasser, alsdann folgt eine weitere Oxydation des Acetaldehyds zu Formaldehyd, Kohlenoxyd und Wasser, und schließlich wird der Formaldehyd zu Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser oxydiert (BONE, STOCKINGS, *Soc.* **85**, 696; vgl. auch ARMSTRONG, *C.* **1904 II**, 969). Über die Explosion mit Sauerstoff vgl. auch: BONE, DRUGMAN, *Soc.* **89**, 664; BONE, DRUGMAN, ANDREW, *Soc.* **89**, 1616. Verbrennung mit Luft in Gegenwart von Palladium: RICHARDT, *Z. a. Ch.* **38**, 87; *C.* **1904 II**, 364. Liefert bei der Oxydation mit Ozon bei gewöhnlicher Temperatur als primäres Oxydationsprod. Äthylalkohol, der sich zum Teil zu Acetaldehyd und Essigsäure weiter oxydiert (DRUGMAN, *Soc.* **89**, 941). Äthan gibt mit dem gleichen Volum Chlor im zerstreuten Tageslicht bei 5° Äthylchlorid neben wenig 1.1-Dichloräthan und anderen Produkten (SCHORLEMMER, *A.* **131**, 76; **132**, 234; DARLING, *A.* **150**, 221). Wird von kalter rauchender Schwefelsäure etwas stärker als Methan absorbiert (WORSTALL, *Am. Soc.* **21**, 249).

Natriumäthyl $Na\cdot C_2H_5$. Über eine Verbindung $(C_2H_5)_2Zn + C_2H_5Na$, s. bei Zinkäthyl (Syst. No. 438).

Substitutionsprodukte des Äthans.

Fluor-äthan, Äthylfluorid $C_2H_5F = CH_3\cdot CH_2F$. *B.* Beim Erwärmen von äthylschwefelsaurem Kalium mit $KF\cdot HF$ (FREMY, *A.* **92**, 247). Aus AgF und C_2H_5I (MOISSAN, *A. ch.* [6] **19**, 272). Durch Erhitzen von Äthylalkohol mit Fluorwasserstoff auf Temperaturen oberhalb 140° (MESLANS, *A. ch.* [7] **7**, 94). — Ätherisch riechendes Gas. Verflüssigt sich unter normalem Druck bei —32°, unter 8 Atm. bei 19° (Mo.). Leicht löslich in absol. Alkohol; 100 ccm Äthyljodid lösen ungefähr 1480 ccm Äthylfluorid, 100 ccm Wasser bei 14° 198 ccm (Mo.). Äthylfluorid scheint mit Wasser ein Hydrat (thermochemisch berechnet), $C_2H_5F + 8H_2O$, zu bilden (DE FORCRAND, *C. r.* **135**, 960).

1.2-Difluor-äthan, Äthylendifluorid, Äthylenfluorid $C_2H_4F_2 = CH_2F\cdot CH_2F$. *B.* Aus Äthylenbromid und AgF (CHABRIÉ, *C. r.* **111**, 747). — Gas. Gibt mit Kalkwasser Glykol.

Chlor-äthan, Äthylchlorid $C_2H_5Cl = CH_3\cdot CH_2Cl$. *B.* Älteste Beobachtungen über die Entstehung von Äthylchlorid („leichtem Salzäther") bei der Einw. von Salzsäure oder von Metallchloriden auf Weingeist: vgl. KOPP, Geschichte der Chemie [Braunschweig 1847], Bd. IV, S. 309; Geschwindigkeit der Bildung aus Alkohol und HCl: KAILAN, *A.* **351**, 186; *M.* **28**, 559. Aus Äthan und Chlor (SCHORLEMMER, *A.* **131**, 76; **132**, 234; DARLING, *A.* **150**, 216). Aus Äthylalkohol durch Einw. von PCl_5 (WURTZ, *C. r.* **21**, 357); quantitativer Verlauf der B. aus Alkohol und PCl_3: WALKER, JOHNSON, *Soc.* **87**, 1592. Aus Diäthylbenzamid durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid (MERCK, D. R. P. 168728; *C.* **1906 I**, 1469).

Darst. Man sättigt die kalt gehaltene Lösung von 1 Tl. geschmolzenem $ZnCl_2$ in 2 Tln. Alkohol (95%) mit HCl-Gas und erwärmt schließlich; das Äthylchlorid wird durch Wasser und konzentrierte Schwefelsäure gewaschen (GROVES, *A.* **174**, 372; KRÜGER, *J. pr.* [2] **14**, 195). Man erwärmt ein mit HCl-Gas gesättigtes Gemisch von 1 Vol. Alkohol und 2 Vol. Wasser (GEUTHER, *Z.* **1871**, 147).

Leichtbewegliche Flüssigkeit von ätherischem Geruch und brennend süßem Geschmack. Brennt mit grüngesäumter Flamme. F: —142,5° (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **22**, 233); —141,6° (GUTTMANN, *Soc.* **87**, 1040). Kp_{760}: +12,5° (REGNAULT, *J.* **1863**, 70). D^0: 0,9214 (PIERRE, *J.* **1847/48**, 61). D_4^0: 0,92295; D_4^6: 0,91708 (PERKIN, *J. pr.* [2] **31**, 491). Dichte-Änderung bis zur absoluten Siedetemperatur: EVERSHEIM, *Ann. d. Physik* [4] **8**, 562. Ist in Wasser sehr wenig löslich, in Alkohol und Äther in jedem Verhältnis löslich. Wirkt als Lösungsmittel stark dissoziierend (TIMMERMANN, *C.* **1907 I**, 1006). Molekulare Siedepunktserhöhung 19,5 (BECKMANN, JUNKER, *Z. a. Ch.* **55**, 384). Dampftension: REGNAULT; SCHACHERL, *A.* **206**, 70. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 393. Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 334,11 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 343; vgl. *Thermochemische Untersuchungen* **4**, 91); 326,9 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [5] **23**, 221); bei konstantem Volum: 326,35 Cal. (BERTHELOT). Verhältnis der spezifischen Wärmen cp/cv und seine Abhängigkeit von der Temperatur: FÜRSTMAN, *Ann. d. Physik* [4] **27**, 735. Dielektrizitätskonstante: EVERSHEIM, *Ann. d. Physik* [4] **8**, 563. Ionisation des Dampfes durch Radiumstrahlen: LABY, *C.* **1907 II**, 127; KLEEMAN, *C.* **1907 II**, 127; durch sek. γ-Strahlen: KLEEMAN, *C.* **1909 II**, 1195; durch X-Strahlen: CROWTHER, *C.* **1909 I**, 1378, 1379.

Chemische Umsetzungen [s. auch die Artikel Äthylbromid und Äthyljodid (S. 88 und 96)]. Äthylchlorid bleibt beim Passieren eines auf 410° erhitzten leeren Verbrennungsrohres größtenteils unverändert; beim Durchleiten durch leere oder mit Bimsstein gefüllte,

auf 500—600° (550°) erhitzte Glasröhren zerfällt es völlig in HCl und Äthylen. Leitet man die Dämpfe zunächst durch ein auf 625° erhitztes leeres Rohr und dann über 400° heißen Ätzkalk, so erhält man nur Äthylen und Wasser; leitet man sie aber direkt über erhitzten Natronkalk oder Ätzkalk, so erhält man bei Temperaturen unter 450° vorwiegend Äthylalkohol bezw. die daraus entstehenden Zersetzungsprodukte (Acetat, Wasserstoff, Methan und Carbonat) (NEF, *A.* **318**, 13; vgl. L. MEYER, *A.* **139**, 292). Bei 6-stdg. Erhitzen mit Mg im Rohr auf 260° entstehen Butan, Olefine, Wasserstoff und ein festes Prod., das mit H_2O Wasserstoff und C_2H_6 liefert (SPENCER, CREWDSON, *Soc.* **93**, 1825) Spaltet sich beim Überleiten über wasserfreies Bariumchlorid, das auf etwa 300° erhitzt ist, in Äthylen und HCl; analog wirken die Chlorüre anderer zweiwertiger Metalle (Ni, Co, Fe, Cd, Pb), aber nicht AgCl, KCl und NaCl (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **141**, 238). Bei der Chlorierung des Äthylchlorids mit 1 Mol.-Gew. flüssigem Chlor unter Belichtung und Kühlung entsteht als Hauptprod. Äthylidenchlorid, daneben etwas Äthylenchlorid sowie 1.1.1- und 1.1.2-Trichloräthan. Wird zur Chlorierung 1½ Mol.-Gew. flüssiges Chlor angewandt, so bleibt Äthylidenchlorid das Hauptprod., das Äthylenchlorid verschwindet fast ganz, während die Trichloräthane vermehrt sind und auch höher chlorierte Äthane auftreten (D'ANS, KAUTZSCH, *J. pr.* [2] **80**, 310, 312; vgl. STÄDEL, *J. pr.* [2] **80**, 303). Ältere Literatur über die Einw. von Chlor auf Äthylchlorid: REGNAULT, *A.* **33**, 327; BEILSTEIN, *A.* **113**, 110; GEUTHER, *J.* **1870**, 436; *Z.* **1871**, 147; STÄDEL, *Z.* **1871**, 197, 513; *B.* **6**, 1403; *A.* **195** 182; KRÄMER, *B.* **3**, 257. Durch Chlorierung mit $SbCl_5$ bei 100° entsteht fast quantitativ Äthylenchlorid (V. MEYER, F. MÜLLER, *B.* **24**, 4247; *J. pr.* [2] **46**, 173; vgl. D'ANS, KAUTZSCH, *J. pr.* [2] **80**, 306). Äthylchlorid und Brom erzeugen im Sonnenlicht: $CH_3\cdot CHBrCl$, $CH_3\cdot CBr_2Cl$, $CH_2Br\cdot CHBrCl$, $CH_2Br\cdot CBr_2Cl$, $CHBr_2\cdot CBr_2Cl$ (DENZEL, *A.* **195**, 189). Mit Brom und Eisendraht entstehen bei 100° Äthylbromid und Äthylenbromid (V. MEYER, PETRENKO-KRITSCHENKO, *B.* **25**, 3307). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,9) auf 130° entsteht C_2H_5I (LIEBEN, *Z.* **1868**, 712). Verbindet sich direkt mit Schwefelsäureanhydrid zu $C_2H_5\cdot O\cdot SO_2Cl$, $CH_2Cl\cdot CH_2\cdot SO_3\cdot OH$, und vielleicht $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2Cl$ (v. PURGOLD, *Z.* **1868**, 669; *B.* **6**, 502). Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak entstehen Äthylamin, Diäthylamin, Triäthylamin und Tetraäthylammoniumchlorid (A. W. HOFMANN, *B.* **3**, 109). Erleichterung der Umsetzung des Äthylchlorids durch die Gegenwart von Alkalijodid: WOHL, *B.* **39**, 1953.

Wirkung auf das Herz: ZOEPFFELL, *A. Pth.* **49**, 95.

Flüssiges Äthylchlorid wird für kleinere chirurgische Operationen als lokales Anästheticum („Äther chloratus") verwendet. In der Technik dient Äthylchlorid für die Fabrikation von Sulfonal und Trional.

Prüfung: Deutsches Arzneibuch, 5. Ausgabe (1910), S. 38.

Hydrat. *B.* Aus C_2H_5Cl und Wasser bei 0° (VILLARD, *A. ch.* [7] **11**, 384). — Reguläre Krystalle.

Verbindung $C_2H_5Cl + 2H_2S + 23H_2O$ (DE FORCRAND, *A. ch.* [5] **28**, 24).

2.2-Fluor-1-chlor-äthan $C_2H_3ClF_2 = CHF_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 2.2-Difluoräthylalkohol und PCl_5 in Xylol (SWARTS, *C.* **1903** I, 436). — Flüssigkeit, Kp: 36°, schwerer als Wasser.

1.2.2-Trifluor-1-chlor-äthan $C_2H_2ClF_3 = CHF_2\cdot CHFCl$. *B.* Aus Acetylentetrachlorid und $SbCl_3 + SbF_3$ (SWARTS, *C.* **1903** I, 13). — Farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp: 17°. D^{10}: 1,365. Leicht löslich in Alkohol.

1.1-Dichlor-äthan, Äthylidenchlorid $C_2H_4Cl_2 = CH_3\cdot CHCl_2$. *B.* Als Hauptprod. bei der Chlorierung von Äthylchlorid im Lichte (D'ANS, KAUTZSCH, *J. pr.* [2] **80**, 310; STÄDEL, *J. pr.* [2] **80**, 303; vgl. REGNAULT, *A.* **33**, 312). Beim Überleiten von Äthylchlorid und der erforderlichen Menge Chlor über Tierkohle, die man auf 250—400° erhitzt (DAMOISEAU, *Bl.* [2] **27**, 113). Äthylidenchlorid findet sich unter den Nebenprodukten der Chloralfabrikation (KRÄMER, *B.* **3**, 259). Bei der Einw. von PCl_5 auf Acetaldehyd (GEUTHER, *A.* **105**, 323; WURTZ, *A.* **108**, 124; WURTZ, FRAPOLLI, *A.* **108**, 223; BEILSTEIN, *A.* **113**, 110). Aus der Verbindung $ClCO\cdot O\cdot CHCl\cdot CH_3$ mittels trocknen Aluminiumchlorids (MÜLLER, *A.* **258**, 53).

Flüssig. F: —101,5° (v. SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **22**, 233). Kp_{760}: 59,2° (korr.) (THORPE, *Soc.* **37**, 184). $Kp_{749,1}$: 56,7—56,9° (R. SCHIFF, *A.* **220**, 96). D_4^0: 1,2049; $D_{12,24}^{12,24}$: 1,1863 (THORPE, *Soc.* **37**, 185). D^0: 1,2124; D_0^{20}: 1,1805 (KANONNIKOW, Dissertation Kasan [1880]). $D_4^{9,8}$: 1,1895, $D_4^{56,7}$: 1,11425 (R. SCHIFF, *A.* **220**, 96). D_4^{20}: 1,1743 (BRÜHL, *A.* **203**, 11). D_4^{20}: 1,1750 (WEEGMANN, *Ph. Ch.* **2**, 231). D_4^{20}: 1,17549 (PATTERSON, THOMSON, *Soc.* **93**, 371). — 100 g Wasser lösen bei 0° 0,656 g, bei 10° 0,595 g, bei 20° 0,550 g und bei 30° 0,540 g Äthylidenchlorid (REX, *Ph. Ch.* **55**, 365). — $n_A^{24,7}$: 1,405724 (KANONNIKOW, Dissertation Kasan [1880]). n_α^{20}: 1,41423; n_D^{20}: 1,41655; n_γ^{20}: 1,42671 (BRÜHL, *A.* **203**, 11). n_α^{20}: 1,41457; n_D^{20}: 1,41678; n_γ^{20}: 1,42706 (WEEGMANN, *Ph. Ch.* **2**, 231). Molekularrefraktion: KANONNIKOW, Dissertation Kasan [1880]; WEEGMANN, *Ph. Ch.* **2**, 218, 257; LANDOLT

JAHN, *Ph. Ch.* 10, 289. — Tension des Äthylidenchlorid-Dampfes bei 0° 70,1 mm, bei 10° 115,3 mm, bei 20° 182,1 mm, und bei 30° 277,2 mm (REX, *Ph. Ch.* 55, 358). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: R. SCHIFF, *A.* 223, 73. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* 66, 388. Viscosität: THORPE, RODGER, *Transact. Royal Soc.* A 185, 491; vgl. BRILLOUIN, *A. ch.* [8] 18, 205. Spez. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 650. — Verdampfungswärme: JAHN, *Ph. Ch.* 11, 791. Molekulare Verbrennungswärme für Äthylidenchlorid-Dampf (im Fall der Entstehung von wäßriger Salzsäure) bei konstantem Volum: 267,4 Cal.; bei konstantem Druck: 267,1 Cal. (BERTHELOT, OGIER, *A. ch.* [5] 23, 227). Über Verbrennungswärme vgl. ferner THOMSEN, *Thermochemische Untersuchungen* 4, 105; *Ph. Ch.* 52, 343. Kritische Temperatur: PAWLEWSKY, *B.* 16, 2633. — Elektromagnetische Drehung: SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* 11, 785. Dielektrizitätskonstante: JAHN, MÖLLER, *Ph. Ch.* 13, 386.

Zerfällt beim Überleiten über dunkelrotglühenden Bimsstein in Chloräthylen und HCl (H. BILTZ, *B.* 35, 3524; BILTZ, KÜPPERS, *B.* 37, 2398). Beim Erhitzen mit Natrium im Rohr auf 100° und dann auf 180—200° entstehen Wasserstoff, Acetylen, Äthylen, Äthan und Chloräthylen (TOLLENS, *A.* 137, 311). Liefert bei der Einw. von Alkalimetallammoniumverbindungen in flüssigem Ammoniak Äthan neben anderen Produkten (CHABLAY, *C. r.* 142, 94). Die Chlorierung im Licht erfolgt bei Äthylidenchlorid weit schwieriger als bei Äthylenchlorid; die ersten Chlorierungsprodukte sind $CH_3\cdot CCl_3$ und $CH_2Cl\cdot CHCl_2$ (D'ANS, KAUTZSCH, *J. pr.* [2] 80, 312). Einw. von KSH: JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 66, 42. Zerfällt mit Natriumäthylat in HCl und Chloräthylen (WURTZ, FRAPOLLI, *A.* 108, 224). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 160° entsteht 2-Methyl-5-äthyl-pyridin (KRÄMER, *B.* 3, 262). Aus Äthylidenchlorid und Äthylamin entstehen bei 180—200° 2-Methyl-5-äthyl-pyridin (s. Syst. No. 3054) und Chloräthan neben Ammoniak und Triäthylamin (HOFMANN, *B.* 17, 1907).

Hydrat. *B.* Aus den Komponenten bei 0° unter gewöhnlichem Druck (VILLARD, *A. ch.* [7] 11, 387). Reguläre Krystalle.

Verbindung $C_2H_4Cl_2 + 2H_2S + 23H_2O$ (DE FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 25).

1.2-Dichlor-äthan, Äthylendichlorid, Äthylenchlorid, „Öl der holländischen Chemiker" (in der älteren Literatur auch Elaylchlorid genannt) $C_2H_4Cl_2 = CH_2Cl\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Äthylen und Chlor (DEIMAN, TROOSTWYK, BONDT, LAUWERENBURGH, *Crells Annalen* [1795] 2, 200). Beim Einleiten von Äthylen in $SbCl_5$ oder in geschmolzenes Kupferchlorid (WÖHLER, *Ann. d. Physik* 13, 297). Als Nebenprod. bei der Chlorierung von Äthylchlorid mit 1 Mol.-Gew. flüssigem Chlor im Licht (D'ANS, KAUTZSCH, *J. pr.* [2] 80, 310). Entsteht fast quantitativ aus C_2H_5Cl und $SbCl_5$ bei 100° im Rohr (V. MEYER, MÜLLER, *B.* 24, 4249; *J. pr.* [2] 46, 173). Äthylenchlorid findet sich unter den Nebenprodukten der Chloralfabrikation (KRÄMER, *B.* 3, 259). Entsteht aus Äthylenglykol durch PCl_5 (WURTZ, *A.* 104, 174); durch Erhitzen im Rohr mit überschüssiger rauchender Chlorwasserstoffsäure (SCHORLEMMER, *Soc.* 39, 144). Aus Äthylendiamin und NOCl in m-Xylollösung unter starker Kühlung (SSOLONINA, *C.* 1899 I, 25).

Darst. Man leitet Äthylen in ein schwach erwärmtes Gemenge von 2 Tln. Braunstein, 3 Tln. NaCl, 4 Tln. H_2O und 5 Tln. H_2SO_4 und destilliert erst ab, wenn das Gemisch gelb geworden ist (LIMPRICHT, *A.* 94, 245).

Flüssigkeit. Erstarrt in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Äther. F: —42,0° (HAASE, *B.* 26, 1053); —36° (korr.) (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* 19, 157). Kp_{760}: 83,5° (korr.) (THORPE, *Soc.* 37, 182). D_4^0: 1,28034 (PIERRE, *A. ch.* [3] 20, 38). D_4^0: 1,28082 (THORPE, *Soc.* 37, 182). D_4^{15}: 1,2656; $D_4^{83,5}$: 1,1576 (R. SCHIFF, *A.* 220, 96). D_{15}^{15}: 1,2606; D_{25}^{25}: 1,2104 (PERKIN, *Soc.* 69, 1173). D^{20}: 1,2562 (HAAGEN, *Bl.* [2] 10, 355). D_4^{20}: 1,2521 (BRÜHL, *A.* 203, 10). D_4^{20}: 1,2501 (WEEGMANN, *Ph. Ch.* 2, 231). D_4^{20}: 1,2569 (RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* 61, 452; *Am. Soc.* 30, 10). — 100 g Wasser lösen bei 0° 0,922 g, bei 10° 0,885 g, bei 20° 0,869 g und bei 30° 0,894 g Äthylenchlorid (REX, *Ph. Ch.* 55, 365). Mit Wasser vereinigt sich Äthylenchlorid unter starkem Druck zu einem Hydrat, das unter 100 Atm. noch bei +18° existenzfähig bleibt, bei gewöhnlichem Druck aber schon unterhalb 0° zerfällt (VILLARD, *A. ch.* [7] 11, 388). Löslichkeit von $HgCl_2$ in Äthylenchlorid bei verschiedenen Temperaturen: DUKALSKI, *Z. a. Ch.* 53, 330. Partialdampfdruck in binärem Gemisch mit Benzol: ROSANOFF, EASLEY, *Am. Soc.* 31, 979; *Ph. Ch.* 68, 674. — n_α^{20}: 1,44189; n_D^{20}: 1,44432; n_γ^{20}: 1,45528 (BRÜHL, *A.* 203, 10). n_α^{20}: 1,44204; n_D^{20}: 1,44439; n_γ: 1,45532 (WEEGMANN, *Ph. Ch.* 2, 231). Molekularrefraktion: KANONNIKOW, Dissertation Kasan [1880] S. 105; WEEGMANN, *Ph. Ch.* 2, 218, 257; LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* 10, 289; JAHN, MÖLLER, *Ph. Ch.* 13, 383. Absorptionsspektrum: SPRING, *R.* 16, 1. — Tension des Äthylenchlorid-Dampfes bei 0° 20,6 mm, bei 10° 36,6 mm, bei 20° 61,0 mm und bei 30° 97,4 mm (REX, *Ph. Ch.* 55, 358). Oberflächenspannung, Kompressibilität, Dampfdruck bei 20°: RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* 61, 452; *Am. Soc.* 30, 10; RITZEL, *Ph. Ch.* 60, 322. Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: R. SCHIFF, *A.* 223, 72. Oberflächenspan-

nung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 388; vgl. TRAUBE, *Ph. Ch.* **68**, 293. Viscosität: THORPE, RODGER, *Transact. Royal Soc.* A **185**, 490. — Verdampfungswärme: JAHN, *Ph. Ch.* **11**, 791. Molekulare Verbrennungswärme für Äthylenchlorid-Dampf bei konst. Druck: 296,36 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 343; vgl. *Thermochemische Untersuchungen* **4**, 104). — Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1237; SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* **11**, 785. Dielektrizitätskonstante: TURNER, *Ph. Ch.* **35**, 428; VELEY, *C.* **1906** I, 430.

Chemische Umsetzungen [s. auch den Artikel Äthylendibromid (S. 90)]. Äthylenchlorid zerfällt bei dunkler Rotglut in Chloräthylen und HCl (H. BILTZ, *B.* **35**, 3524; BILTZ, KÜPPERS, *B.* **37**, 2398). Wird durch Überleiten über gefällte, unterhalb Rotglut entwässerte Tonerde bei 370° in HCl und Chloräthylen zersetzt (SENDERENS, *C. r.* **146**, 1213; *Bl.* [4] **3**, 828). Durch Erwärmen mit $AlCl_3$ auf 80—85° erfolgt Zerfall in HCl und Acetylen (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] **19**, 446). Beim Erwärmen von Äthylenchlorid mit Kalium entsteht Chloräthylen neben Wasserstoff (LIEBIG, *A.* **14**, 37 Anm.). Liefert bei der Einw. von Alkalimetallammoniumverbindungen in flüssigem Ammoniak quantitativ Äthylen (CHABLAY, *C. r.* **142**, 94). Die Chlorierung im Lichte verläuft beim Äthylenchlorid leichter als beim Äthylidenchlorid (D'ANS, KAUTZSCH, *J. pr.* [2] **80**, 313). Überführung in höher chlorierte Produkte mittels PCl_5: COLSON, GAUTIER, *C. r.* **102**, 1076. Äthylenchlorid wird beim Erhitzen mit $SbCl_5$ auf 100° nicht, bei 140° kaum angegriffen (V. MEYER, MÜLLER, *J. pr.* [2] **46**, 166). Gibt beim Erwärmen mit alkoholischem Kali KCl und Chloräthylen (REGNAULT, *A.* **14**, 30). Aus Äthylenchlorid und NH_3 entstehen Äthylendiamin $C_2H_4(NH_2)_2$, Diäthylendiamin $HN[C_2H_4]_2NH$ und andere Produkte (vgl. KRAUS, *A.* **212**, 251).

Verbindung $C_2H_4Cl_2 + 2H_2S + 23H_2O$. Krystalle (DE FORCRAND, *A. ch.* [5] **28**, 27).

2.2-Difluor-1.1-dichlor-äthan $C_2H_2Cl_2F_2 = CHF_2 \cdot CHCl_2$. *B.* Aus Acetylentetrachlorid und $SbF_3 + SbCl_5$ (SWARTS, *C.* **1903** I, 13). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 60°. D^{17}: 1,49448. Unlöslich in Wasser, löslich in jedem Verhältnis in organischen Lösungsmitteln. — Glas wird erst bei Rotglut angegriffen. Na-Äthylat liefert Fluordichloräthylen, Fluordichloräther und, wie es scheint, geringe Mengen Difluorchloräther. Zn und Alkohol liefern Fluorchloräthylen. Chlor reagiert bei Gegenwart von $AlCl_3$ unter Bildung von Perchloräthan und Difluortetrachloräthan, daneben scheint noch Difluortrichloräthan zu entstehen.

Trifluor-dichlor-äthan $C_2HCl_2F_3$. *B.* Aus Acetylentetrachlorid und $SbF_3 + SbCl_5$ (SWARTS, *C.* **1903** I, 13). — Kp: 25—30°.

1.1.1-Trichlor-äthan, Methylchloroform $C_2H_3Cl_3 = CH_3 \cdot CCl_3$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf Äthylidenchlorid, neben anderen Produkten (REGNAULT, *A.* **33**, 317; STÄDEL, *A.* **195**, 184). — Flüssig. $Kp_{758,26}$: 74,9° (PIERRE, *A.* **80**, 127). Kp_{760}: 74,1° (STÄDEL, *B.* **15**, 2563). D^0: 1,34651 (PIERRE). D^0: 1,3657; D^{26}_4: 1,3249 (KANONNIKOW, Dissertation, Kasan [1880]). D^{15}_{15}: 1,32466; D^{25}_{25}: 1,31144 (PERKIN, *Soc.* **45**, 531). n^{21}_D: 1,419861 (K.). Molekularrefraktion: KANONNIKOW, Dissertation, Kasan [1880]. — Beim Erhitzen mit alkoholfreiem Natriumäthylat und wasserfreiem Äther im Rohr auf 100° entstehen Chlorvinyläthyläther $CH_2:CCl \cdot O \cdot C_2H_5$ und Orthoessigsäuretriäthylester $CH_3 \cdot C(O \cdot C_2H_5)_3$ neben Essigsäureäthylester und Natriumacetat (GEUTHER, *Z.* **1871**, 128). Einw. von KSH: JÖRGENSEN *J. pr.* [2] **66**, 42.

Verbindung $C_2H_3Cl_3 + 2H_2S + 23H_2O$ (DE FORCRAND, *A. ch.* [5] **28**, 25).

1.1.2-Trichlor-äthan $C_2H_3Cl_3 = CH_2Cl \cdot CHCl_2$. *B.* Beim Erwärmen von 50 g 1.1-Dichloräthan mit 150 g $SbCl_5$ (V. MEYER, MÜLLER, *J. pr.* [2] **46**, 174). Bei der Einw. von Chlorgas auf Chloräthylen (H. BILTZ, *B.* **35**, 3527). Aus Chloräthylen und $SbCl_5$ (REGNAULT, *A. ch.* [2] **69**, 151). 1.1.2-Trichloräthan findet sich unter den Nebenprodukten der Chloralfabrikation (KRÄMER, *B.* **3**, 261). Aus β.β-Dichloräthylalkohol und PCl_5 (DELACRE, *C. r.* **104**, 1186). Aus der Verbindung $ClCO \cdot O \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$ und $AlCl_3$ (MÜLLER, *A.* **258**, 58). — Flüssig. $Kp_{753,7}$: 114,2° (PIERRE, *A.* **80**, 127). Kp_{760}: 113,722° (STÄDEL, *B.* **15**, 2563). Kp: 114° (KANONNIKOW, Dissertation, Kasan [1880]). D^0: 1,42234 (PIERRE, *A.* **80**, 127). D^0: 1,4784; $D^{22,5}_4$: 1,4406 (KANONNIKOW, Dissertation, Kasan [1880]). D^0_4: 1,4577; $D^{113,5}_4$: 1,29453 (R. SCHIFF, *A.* **220**, 97). Molekularrefraktion: KANONNIKOW, Dissertation, Kasan [1880]. Verbrennungswärme des Dampfes bei konst. Druck: 262,48 Cal. (THOMSEN, *Thermochemische Untersuchungen* **4**, 110; *Ph. Ch.* **52**, 343). — Bei der Einw. von Natrium in Gegenwart von Äther entstehen Wasserstoff, Äthylen, Acetylen und 1.1-Dichloräthylen (BRUNNER, BRANDENBURG, *B.* **10**, 1497; **11**, 61). Zerfällt mit alkoholischem Kali in KCl und 1.1-Dichloräthylen (REGNAULT, *J. pr.* [1] **18**, 82). In gleicher Weise wirkt wäßriges oder alkoholisches Ammoniak (ENGEL, *Bl.* [2] **48**, 97). Beim Erwärmen mit benzolsulfinsaurem Natrium (+ Alkohol) entsteht Äthylendiphenyldisulfon, beim Erwärmen mit Natriumthiophenol und Alkohol 1.1.2-Tris-[phenylthio]-äthan (OTTO, *B.* **27**, 3055).

2-Fluor-1.1.2-trichlor-äthan $C_2H_2Cl_3F = CHCl_2 \cdot CHFCl$. *B.* Aus Acetylentetrachlorid und $SbF_3 + SbCl_5$ (SWARTS, *C.* **1903** I, 13). — Farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp: 103°. D^{17}: 1,54968. Unlöslich in Wasser, mit organischen Lösungsmitteln in

jedem Verhältnis mischbar. — Greift Glas erst bei Rotglut an und zerfällt bei dieser Temperatur unter Bildung von Kohle, Chlor und HF. Na-Äthylat liefert Fluordichloräthylen, Fluordichloräther und, wie es scheint, Trichloräther. Erhitzen mit Zinkstaub und Alkohol ergibt Fluorchloräthylen. *

Difluor-trichlor-äthan $C_2HCl_3F_2$. *B.* Aus Acetylentetrachlorid und $SbF_3 + SbCl_5$ (SWARTS, *C.* 1903 I, 13). — Kp: 70—72°.

1.1.1.2-Tetrachlor-äthan $C_2H_2Cl_4 = CH_2Cl\cdot CCl_3$. *B.* Durch Chlorieren von Äthylenchlorid (LAURENT, *A.* 22, 292) oder von $CH_2Cl\cdot CHCl_2$ (REGNAULT, *A. ch.* [2] 69, 162). Beim Erhitzen von Acetylentetrachlorid $CHCl_2\cdot CHCl_2$ mit $AlCl_3$ auf 110° (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] 19, 499). Aus der Verbindung $ClCO\cdot O\cdot CCl_2\cdot CH_2Cl$ mittels $AlCl_3$ (MÜLLER, *A.* 258, 59). — Flüssig. Kp: 135,1° (korr.) (GEUTHER, BROCKHOFF, *J. pr.* [2] 7, 113). $Kp_{746,8}$: 138,6° (PIERRE, *A.* 80, 130). Kp_{760}: 130,49° (STÄDEL, *B.* 15, 2563). Kp: 129,5—130° (KANONNIKOW, Dissertation, Kasan [1880]). D^0: 1,61158 (PIERRE, *A.* 80, 130). D^0: 1,5825; D^{20}_0: 1,5424 (KANONNIKOW). Molekularrefraktion: KANONNIKOW. — Bei der Einw. von alkoholhaltigem Natriumäthylat entstehen die Verbindungen $CHCl:CCl\cdot O\cdot C_2H_5$ und das Natriumsalz der Äthoxyessigsäure, $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2Na$ (GEUTHER, BROCKHOFF, *J. pr.* [2] 7, 113).

Verbindung $C_2H_2Cl_4 + 2H_2S + 23H_2O$ (DE FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 26).

1.1.2.2-Tetrachlor-äthan, Acetylentetrachlorid $C_2H_2Cl_4 = CHCl_2\cdot CHCl_2$. *B.* Aus Acetylen und überschüssigem $SbCl_5$ (BERTHELOT, JUNGFLEISCH, *A. Spl.* 7, 254). Aus Acetylen und Antimonpentachlorid in Gegenwart von Antimontrichlorid (TOMPKINS, D. R. P. 196324; *C.* 1908 I, 1504). Man behandelt das Reaktionsprodukt aus Acetylen und Antimonpentachlorid abwechselnd mit Chlor und mit Acetylen (Konsortium für elektrochem. Ind., D. R. P. 154657; *C.* 1904 II, 1177). Aus Acetylen und Chlor in Gegenwart von festen Verdünnungsmitteln, wie Sand, und einer Kontaktsubstanz, z. B. Eisen (Chem. Fabrik Griesheim, D. R. P. 204883; *C.* 1909 I, 325). Aus Acetylen und Chlor unter dem Einfluß chemisch wirksamer Strahlen von bestimmter und konstant erhaltener Intensität (LIDHOLM, D. R. P. 201705, 204516; *C.* 1908 II, 1071; 1909 I, 114). Aus Acetylen durch Einw. von Schwefelchlorür in Gegenwart von Eisenpulver in der Kälte (Salzbergwerk Neu-Staßfurt, D. R. P. 174068; *C.* 1906 II, 1297; MICHEL, *Z. Ang.* 19, 1096). Aus 1.2-Dijodäthylen und Chlor (E. u. H. ERDMANN, *B.* 38, 239). Größere Mengen Acetylentetrachlorid werden leicht gewonnen, wenn man 300 g Äthylenchlorid und 30 g $AlCl_3$ auf 70—75° erhitzt, Chlor und gleichzeitig Acetylen einleitet, wobei zur Verhütung von Explosionen sorgfältig jede Spur von Luft auszuschließen ist (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] 19, 447, 448, 452). Aus Dichloracetaldehyd und PCl_5 (PATERNÒ, PISATI, *G.* 1, 463; *J. pr.* [2] 4, 176).

Chloroformähnlich riechende Flüssigkeit. Kp: 147° (korr.) (PATERNÒ, PISATI). Kp_{15}: 94—100° (PATTERSON, THOMSON, *Soc.* 93, 366). D^0_4: 1,614; $D^{20,3}_{4}$: 1,578 (PATERNÒ, PISATI). D^0: 1,6258; D^{20}_0: 1,5897 (KANONNIKOW, Dissertation, Kasan [1880]). D^{20}_4: 1,60022 (PATTERSON, THOMSON, *Soc.* 93, 371). Molekularrefraktion: KANONNIKOW.

Bei 15-stdg. Erhitzen von Acetylentetrachlorid im Rohr auf 300° entsteht Trichloräthylen, bei 100-stdg. Erhitzen auf 360° glatt Perchlorbenzol (BERTHELOT, JUNGFLEISCH, *A. Spl.* 7, 255). Liefert beim Behandeln in alkoholischer Lösung mit Zink Acetylen (SABANEJEW, *A.* 216, 262). Gibt mit Eisen oder Aluminium in Gegenwart von Wasser 1.2-Dichloräthylen (Konsortium für elektrochem. Ind., D. R. P. 216070; *C.* 1909 II, 2103). Bei der Einw. von Chlor entsteht Hexachloräthan (BERTHELOT, JUNGFLEISCH, *A. Spl.* 7, 255). Wird beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 110° teilweise zu 1.1.1.2-Tetrachloräthan umgelagert (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] 19, 499). Beim Erhitzen mit Brom und $AlCl_3$ auf 105° entsteht neben wenig symm. Dichlordibromäthan reichlich Trichlortribromäthan (M.). Gibt mit alkoholischem Kali Trichloräthylen (BERTHELOT, JUNGFLEISCH, *A. Spl.* 7, 255). Auch beim Erhitzen mit Calciumhydroxyd entsteht Trichloräthylen (Konsortium für elektrochem. Ind., D. R. P. 208834; *C.* 1909 I, 1785). Liefert mit SbF_3 und $SbCl_5$ Trifluorchloräthan, Difluordichloräthan, Fluortrichloräthan, Difluortrichloräthan und anscheinend auch Trifluordichloräthan (SWARTS, *C.* 1903 I, 13).

Verwendung als Lösungsmittel für Fette, Öle, Harze: Konsortium für elektrochem. Ind.; *Ch. Z.* 31, 1095; für Celluloseacetate, Kautschuk, Kopal u. dgl.: LEDERER, D. R. P. 175379; *C.* 1906 II, 1544.

2-Fluor-1.1.1.2-tetrachlor-äthan $C_2HCl_4F = CCl_3\cdot CHFCl$. *B.* Aus 2-Fluor-1.1-dichloräthylen und Chlor (SWARTS, *C.* 1903 I, 13). — Farblose, bei —20° noch nicht erstarrende Flüssigkeit. Kp: 116,5°. $D^{16,7}$: 1,6308.

2.2-Difluor-1.1.1.2-tetrachlor-äthan $C_2Cl_4F_2 = CCl_3\cdot CF_2Cl$. *B.* Aus 2.2-Difluor-1.1-dichloräthan und Chlor bei Gegenwart von $AlCl_3$ neben Perchloräthan (SWARTS, *C.* 1903 I, 13). — F: 52°. Kp: 91°. Leicht löslich in Äther, weniger in kaltem Alkohol. Riecht campherartig.

Pentachlor-äthan $C_2HCl_5 = CHCl_2 \cdot CCl_3$. *B.* Beim Chlorieren von Äthylchlorid (REGNAULT, *A.* 33, 321) oder Äthylenchlorid (PIERRE, *J. pr.* [1] 43, 302). Aus Chloral und PCl_5 (PATERNÒ, *A*, 151, 117). Bei Einw. von $AlCl_3$ auf Chloral (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] 19, 260). — Chloroformähnlich riechende Flüssigkeit. Erstarrt krystallinisch beim Abkühlen durch flüssige schweflige Säure (PATERNÒ). Kp_{760}: 159,1° (korr.) (THORPE, *Soc.* 37, 192). Kp_{760}: 161,7° (korr.) (STÄDEL, *B.* 15, 2563). D_4^0: 1,70893; $D_4^{10,15}$: 1,69263 (THORPE, *Soc.* 37, 192). Ausdehnungskoeffizient: THORPE, *Soc.* 37, 193. $n_\alpha^{21,1}$: 1,487094 (KANONNIKOW, Dissertation. Kasan [1880]). Molekularrefraktion: KANONNIKOW. — Gibt beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid Tetrachloräthylen (M., *Bl.* [3] 19, 182). Bei Einw. von Chlor in Gegenwart von $AlCl_3$ entsteht Hexachloräthan (M., *Bl.* [3] 17, 797). Gibt mit alkoholischem Kali KCl und Tetrachloräthylen (PIERRE). Verwendung als Extraktionsmittel für Fette: Konsortium für elektrochem. Ind., *Ch. Z.* 31, 1095.

Hexachlor-äthan, Perchloräthan $C_2Cl_6 = CCl_3 \cdot CCl_3$. *B.* Beim Übergange eines elektrischen Flammenbogens zwischen Kohlenstiften in einer Chloratmosphäre (v. BOLTON, *Z. El. Ch.* 8, 169). Bei der Zersetzung der Lösung von Chlorstickstoff in Chloroform im Sonnenlicht (HENTSCHEL, *B.* 30, 1437). Beim Durchleiten von Tetrachlormethan durch ein glühendes Rohr (KOLBE, *A.* 54, 147). Beim Erhitzen von Tetrachlormethan mit Kupferpulver auf 120° (RADZISZEWSKI, *B.* 17, 834 Anm.), mit molekularem Silber im Rohr auf 200° (GOLDSCHMIDT, *B.* 14, 928) oder mit amorphem Arsen im Rohr auf 160° (AUGER, *C. r.* 145, 809). Aus trocknem Tetrachlormethan und amalgamiertem Al bei 70° (K. A. HOFMANN, SEILER, *B.* 38, 3058). Durch Überleiten von Tetrachlormethan über reduziertes Ni in Gegenwart von überschüssigem Wasserstoff bei 270° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 138, 409). Bei der Destillation von Trichlorjodmethan (BESSON, *C. r.* 115, 1079). Hexachloräthan wird als Nebenprodukt bei der technischen Darstellung von Tetrachlorkohlenstoff aus Schwefelkohlenstoff und Chlor erhalten (V. MEYER, *B.* 27, 3160). Durch erschöpfende Chlorierung von Äthylverbindungen z. B. Äthylchlorid (LAURENT, *A. ch.* [2] 64, 328), Äthylenchlorid (FARADAY, *A. ch.* [2] 18, 48), Diäthylsulfit (EBELMEN, BOUQUET, *A. ch.* [3] 17, 69), Diäthyläther (REGNAULT, *A.* 34, 29) im Sonnenlicht. Durch Einleiten von Chlor in ein auf 120° erhitztes Gemenge von Acetylentetrachlorid und $AlCl_3$ (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] 19, 454). Beim Einleiten von Chlor in ein auf 70° erwärmtes Gemisch von Pentachloräthan und $AlCl_3$ (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] 17, 797). Bei der Einw. von Chlor auf Acetylentetrabromid oder Äthylendibromid in Gegenwart von $AlCl_3$ (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] 17, 799). Bei der Einw. von $SbCl_5$ auf Pentabromäthan (ELBS, NEWMANN, *J. pr.* [2] 58, 254). Aus Tetrachloräthylen und Chlor (FARADAY, *A. ch.* [2] 18, 55). Aus Acetylen durch Einw. von Schwefelchlorür in Gegenwart von Eisenpulver in der Siedehitze (Salzbergwerk Neu-Staßfurt; D. R. P. 174068; *C.* 1906 II, 1297; MICHEL, *Z. Ang.* 19, 1096). Bei der Einw. von Chlor, Brom oder Jod auf Chloral in Gegenwart von $AlCl_3$ (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] 17, 794, 796, 797). Aus Acetylchlorid und überschüssigem PCl_5 bei 180° (HÜBNER, MÜLLER, *Z.* 1870, 328). Aus der Verbindung $ClCO \cdot O \cdot CCl_2 \cdot CCl_3$ und $AlCl_3$ (MÜLLER, *A.* 258, 63). Aus Propylchlorid oder Isobutylchlorid und überschüssigem ICl_3 bei 200° (KRAFFT, MERZ, *B.* 8, 1298). Tritt häufig bei der erschöpfenden Chlorierung hochmolekularer Kohlenwasserstoffe (durch Erhitzen mit $SbCl_5$ und etwas Jod) auf (HARTMANN, *B.* 24, 1011).

Darstellung aus Tetrachlormethan und amalgamierten Aluminium: K. A. HOFMANN, SEILER, *B.* 38, 3058.

Krystallisiert (aus einem Gemisch von Alkohol und Äther) in rhombischen, campherartig riechenden Tafeln. Hexachloräthan krystallisiert in drei Formen, welche durch Temperaturänderung ineinander übergeführt werden können. Läßt man es aus Anilin oder Terpentinöl in der Wärme auskrystallisieren, so entstehen reguläre Krystalle. Bei Abkühlung auf 71,1° verwandeln sich die regulären Krystalle in trikline, bei Abkühlung auf 43,1° verwandeln sich die triklinen Krystalle in rhombische. Beim Erwärmen verwandeln sich die rhombischen Krystalle bei 45,1° bis 46,6° wieder in trikline, bei 71,1° diese wieder in reguläre (LEHMANN, *Z. Kr.* 6, 584; SCHWARZ, *Z. Kr.* 25, 614). Die Umwandlungen rhombisch → triklin und triklin → regulär erfolgen beide mit erheblicher Volumenvermehrung STEINMETZ, *Ph. Ch.* 52, 466). Dichte der rhombischen Krystalle: 2,091 (GOSSNER, *Z. Kr.* 38, 151); 2,011 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1070). Schmilzt im geschlossenen Kapillarröhrchen bei 186,85° bis 187,40° (korr.) (STÄDEL, *B.* 11, 1738). $Kp_{776,73}$: 185,5° (STÄDEL, *B.* 11, 1736). — Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 110 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [6] 28, 132).

Zerfällt beim Durchleiten durch ein mit Porzellanscherben gefülltes Porzellanrohr bei Rotglut in Chlor und Tetrachloräthylen (FARADAY, *A. ch.* [2] 18, 53). Beim Erhitzen mit molekularem Silber auf 280° entsteht Tetrachloräthylen (GOLDSCHMIDT, *B.* 14 929). Zerfällt beim Überleiten über reduziertes Ni in Gegenwart von überschüssigem Wasserstoff bei 270° in Tetrachloräthylen und HCl (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 138, 409). Reduktionsmittel, wie Zink und verdünnte Schwefelsäure (GEUTHER, *A.* 107, 212) oder alkoholisches

KHS (REGNAULT, *A.* 33, 324) führen Hexachloräthan in Tetrachloräthylen über. Geht beim Erhitzen mit $SbCl_3$ über 450° hinaus fast vollständig in Tetrachlormethan über (HARTMANN, *B.* 24, 1023). Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge im Rohr auf 100° entstehen Äthylen, Wasserstoff und Oxalsäure (BERTHELOT, *A.* 109, 121). Gibt beim Erhitzen mit festem Kali im Rohr auf 210—220° Oxalsäure (GEUTHER, *A.* 111, 174). Beim Erhitzen mit alkoholfreiem Natriumäthylat in ätherischer Lösung unter Druck auf 140° entsteht Tetrachloräthylen (GEUTHER, BROCKHOFF, *J. pr.* [2] 7, 107). SO_3 wirkt bei 150° nach der Gleichung ein: $CCl_3\cdot CCl_3 + 2SO_3 = CCl_3\cdot COCl + S_2O_5Cl_2$ (PRUDHOMME, *A.* 156, 342); daneben entstehen $COCl_2$ und SO_2 (ARMSTRONG, *J. pr.* [2] 1, 251).

Brom-äthan, Äthylbromid $C_2H_5Br = CH_3\cdot CH_2Br$. *B.* Äthylen verbindet sich in Gegenwart von $AlBr_3$ bei 0° mit HBr zu Äthylbromid (GUSTAVSON, Ж. 16, 95). Bei Einw. von $AlBr_3$ auf Äthylchlorid (POURET, *C. r.* 130, 1192; *Bl.* [3] 25, 293). Aus Äthyljodid durch Brom (FRIEDEL, *A.* 135. 206). Bei der Einw. von Brom auf Alkohol (LOEWIG, *A.* 3, 288). Aus Äthylalkohol und HBr beim Erwärmen unter normalem Druck (FOURNIER, *Bl.* [3] 35, 622; NORRIS, *Am.* 38, 640). Aus Alkohol, Phosphor und Brom (SERULLAS, *A. ch.* [2] 34, 99). Aus Äthylalkohol und PBr_3 unter Kühlung (SACHS, *C.* 1899 I, 1066). Quantitativer Verlauf der B. aus Alkohol und PBr_3: WALKER, JOHNSON, *Soc.* 87, 1592.

Darst. Man destilliert 4 Tle. KBr mit einem Gemisch aus 2 Tln. Vitriolöl und 1 Tl. 95°/₀ig. Alkohol (DE VRIJ, *J.* 1857, 441).

Reinigung: Läßt sich von beigemengtem Äther durch Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure befreien (RIEDEL. D. R. P. 52982; Frdl. II, 551).

Farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit. Erstarrt beim Kühlen durch flüssige Luft krystallinisch (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* 22, 233). F: —125,5° (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* 22, 233). F: —115,8° (LADENBURG, KRÜGEL, *B.* 33, 638); —117,8° (GUTTMANN, *Soc.* 87, 1040). Kp: 38,37° (REGNAULT, *J.* 1863, 70). D^6: 1,487 (GLADSTONE, *Soc.* 59, 293). D^{15}_{15}: 1,44988; D^{15}_{15}: 1,43250 (PERKIN, *J. pr.* [2] 31, 497). D^{20}_{4}: 1,4555 (WEEGMANN, *Ph. Ch.* 2, 231). D^{20}_{4}: 1,45983 (PATTERSON, THOMSON, *Soc.* 93, 371). D^{20}_{4}: 1,4307 (RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* 61, 452; *Am. Soc.* 30, 10). $D^{38,4}_{4}$: 1,4134 (R. SCHIFF, *B.* 19, 563). — 100 g Wasser lösen bei 0° 1,067 g, bei 10° 0,965 g, bei 20° 0,914 g und bei 30° 0,896 g Äthylbromid (REX, *Ph. Ch.* 55, 365). In Alkohol und Äther in jedem Verhältnis löslich. Brechungsindices der Gemische von Äthylbromid mit Xylol: BEYTHIEN, HENNICKE, *P. C. H.* 48, 1006. Wirkt als Lösungsmittel stark dissoziierend (TIMMERMANN, *C.* 1907 I, 1006; vgl. PLOTNIKOW, *C.* 1902 II, 617). Molekulare Siedepunktserhöhung: 27,9 (BECKMANN, FUCHS, GERNHARDT, *Ph. Ch.* 18, 511). — n^6_D: 1,4320 (GLADSTONE, *Soc.* 59, 293). n^{15}_D: 1,4254 (BEYTHIEN, HENNICKE, *P. C. H.* 48. 1006). n^{20}_{α}: 1,42113; n^{20}_D: 1,42386; n^{20}_{γ}: 1,43595 (WEEGMANN). Molekularrefraktion: GLADSTONE, *Soc.* 59, 295; WEEGMANN, *Ph. Ch.* 2, 218, 257. Molekulardispersion: GLADSTONE, *Soc.* 59, 295. Absorptionsspektrum: SPRING, *R.* 16, 1. — Tension des Äthylbromid-Dampfes bei 0° 165,2 mm, bei 10° 256,9 mm, bei 20° 385,9 mm und bei 30° 563,7 mm (REX, *Ph. Ch.* 55, 358; vgl. auch REGNAULT, *J.* 1860, 39; 1863, 67). Oberflächenspannung, Kompressibilität: RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* 61, 452; *Am. Soc.* 30, 10. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* 65, 151; 66, 388. Viscosität: THORPE, RODGER, *Transact. Royal Soc.* A 185, 472. — Molekulare Verbrennungswärme für Äthylbromid-Dampf bei konstantem Druck: 329,5 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23, 222); 341,82 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* 52, 343); bei konstantem Volum: 328,4 Cal. (BERTHELOT). Kritische Temperatur: PAWLEWSKI, *B.* 16, 2633. — Magnetisierungskoeffizient: MESLIN, *C. r.* 140, 237. Dielektrizitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 309; TURNER, *Ph. Ch.* 35, 428. Elektrokapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] 8, 328; 9, 133. Ionisation des Dampfes durch sek. γ-Strahlen: KLEEMAN, *C.* 1909 II, 1195; durch X-Strahlen: CROWTHER, *C.* 1909 I, 1378, 1379; II, 170.

Chemische Umsetzungen [siehe auch die Artikel Äthylchlorid und Äthyljodid (S. 82 und 96)]. Äthylbromid bleibt beim langsamen Destillieren durch ein auf 425° erhitztes leeres Rohr fast ganz unverändert; bei 480° tritt dagegen völliger Zerfall in Äthylen und HBr statt. Verhält sich gegen erhitzten Natronkalk oder Ätzkalk unterhalb 450° wie Äthylchlorid (NEF, *A.* 318, 13). Bei 8-stdg. Erhitzen mit Mg im Rohr auf 260° entstehen Wasserstoff, Butan, Olefine, Acetylene und ein festes Prod., das mit Wasser hauptsächlich Wasserstoff neben Äthan, Acetylenen und Olefinen liefert (SPENCER, CREWDSON, *Soc.* 93, 1825). Geschwindigkeit der Reaktion von Äthylbromid mit Zinkstaub: PETRENKO-KRITSCHENKO, KONSCHIN, *A.* 342, 57; *C.* 1906 I, 737. Über die Reaktion von Äthylbromid mit Aluminium vgl.: FÜRSTENHOFF, *C.* 1904 I, 785. Beim Einleiten von Chlor in Äthylbromid entstehen im diffusen Licht 1-Chlor-1-bromäthan und 2-Chlor-1-bromäthan, sowie Produkte von der Zusammensetzung $C_2H_3Cl_2Br$ (LESCOEUR, *Bl.* [2] 29, 483). Beim Erhitzen von Äthylbromid mit Brom im Rohr auf 180—200° entstehen Äthylenbromid, Äthylidenbromid, 1.1.2-Tribromäthan und ein bei 208—211° siedendes Produkt der Zu-

sammensetzung $C_2H_2Br_4$ (TAWILDAROW, *A.* **176**, 14; vgl. BERTRAND, FINOT, *Bl.* [2] **34**, 28). Durch Bromierung in Gegenwart von $AlBr_3$ entsteht nur Äthylenbromid (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] **19**, 498). Beim Erhitzen mit dem gleichen Gewicht Wasser auf 200° entstehen Diäthyläther und Äthylen (REYNOSO, *J.* **1856**, 567). Beim Erhitzen mit 15 Tln. Wasser auf 100° entsteht Äthylalkohol (NIEDERIST, *A.* **186**, 391). Äthylbromid gibt beim Erwärmen mit alkoholischem Kali Äthylen und Diäthyläther (NEF, *A.* **319**, 130). Geschwindigkeit der Umsetzung von Äthylbromid mit $Na_2S_2O_3$: SLATOR, *Soc.* **85**, 1297; SLATOR, TWISS, *Soc.* **95**, 99. Aluminiumbromid ist in der Kälte ohne Einwirkung auf Äthylbromid; beim Kochen mit Aluminiumbromid entstehen HBr, Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} und die Verbindung $(C_4H_8 \cdot AlBr_3)_x$ (s. bei Äthylen, Syst. No. 11) (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] **34**, 167). Fällt alkoholische Silberlösung beim Erwärmen (vgl. MEYER-JACOBSON, Lehrb. d. org. Chem., 2. Aufl. Bd. I, Tl. I [Leipzig 1907], S. 272). Kinetik der Reaktion von Äthylbromid mit $AgNO_3$ und NaOH (bimolekulare Reaktion): EULER, *B.* **39**, 2730. Reaktion von Äthylbromid mit Silberchromat: JAQUES, *Ch. News* **96**, 77.

Äthylbromid wirkt anästhesierend, ähnlich dem Chloroform (ROBIN, *J.* **1851**, 508; RABUTEAU, *B.* **10**, 95).

Äthylbromid findet Verwendung als Narkoticum („Aether bromatus") besonders bei zahnärztlichen Operationen.

Prüfung: Deutsches Arzneibuch, 5. Ausgabe (1913), S. 37.

Hydrat. *B.* Aus den Komponenten bei niederer Temperatur unter einigen Atmosphären Druck (VILLARD, *A. ch.* [7] **11**, 388).

Verbindung $C_2H_5Br + 2H_2S + 23H_2O$. Krystalle (DE FORCRAND, *A. ch.* [5] **28**, 29).

2.2-Difluor-1-brom-äthan $C_2H_3BrF_2 = CHF_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. SbF_3 auf 3 Mol.-Gew. 1.1.2-Tribromäthan in Gegenwart von Brom bei 100° (SWARTS, *C.* **1901** II, 804). Aus Difluoräthylalkohol, Phosphor und Brom (SWARTS, *C.* **1909** I, 1977; *R.* **28**, 166). — Farblose Flüssigkeit von ätherartigem Geruch. Erstarrt beim Abkühlen durch flüssige Luft krystallinisch. F: —74,5°. Kp: 57,3°. $D^{10,5}$: 1,82445; $D^{18,5}$: 1,83685. Sehr wenig löslich in Wasser, in allen Verhältnissen mischbar mit den organischen Lösungsmitteln. $n_D^{10,5}$: 1,39400. — Ist gegen Oxydationsmittel sehr widerstandsfähig (S., *C.* **1901** II, 804). Liefert bei der Einw. von Zinkstaub in Gegenwart von Alkohol bei 50° Fluoräthylen (S., *C.* **1901** II, 804). Brom zersetzt eine äquimolekulare Menge von Difluorbromäthan bei 180° in Gegenwart von $FeBr_3$ zu Tetrabromäthan (S., *C.* **1901** II, 804). Liefert beim Erhitzen mit der äquivalenten Menge wasserfreien Jodcalciums in Gegenwart von Alkohol im Rohr auf 110° Difluorjodäthan, $CHF_2 \cdot CH_2I$ (S., *C.* **1901** II, 805). Liefert bei der Einw. von alkoh. Kalilauge oder Natriumalkoholat Difluoräthylen, $CF_2:CH_2$, und Difluordiäthyläther, $CHF_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ (S., *C.* **1901** II, 804). Liefert beim Erhitzen mit HgO und Wasser auf ca. 160° Difluoräthylalkohol; bei höherer Temperatur wird auch der Komplex $—CHF_2$ angegriffen und es resultiert eine Lösung von Caramelgeruch und zuckerähnlichem Geschmack, die auf Fehlingsche Lösung und ammoniakal. Silberlösung reduzierend einwirkt (SWARTS, *C.* **1903** I, 436). Verseifung zu Difluoräthylalkohol durch Metalloxyde (MgO, ZnO, CdO, HgO, PbO) bei Gegenwart von Wasser: SWARTS, *C.* **1903** II, 486. Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak (2 Mol.-Gew.) im Rohr auf 125—145° entstehen Difluoräthylamin, $CHF_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, und Tetrafluordiäthylamin, $(CHF_2 \cdot CH_2)_2NH$ (SWARTS, *C.* **1904** II, 944), auf 150—170° außerdem Tetrafluortriäthylamin, $(CHF_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_3$, und Diäthyläther (SWARTS, *C.* **1904** II, 1377).

1-Chlor-1-brom-äthan, Äthylidenchlorobromid $C_2H_4ClBr = CH_3 \cdot CHClBr$. *B.* Aus C_2H_5Br und konzentrierter Salzsäure bei 100° (REBOUL, *A.* **155**, 215). Aus Äthylchlorid und Brom an der Sonne (STÄDEL, DENZEL, *A.* **195**, 193). Beim Einleiten von Chlor in Äthylbromid (LESCOEUR, *Bl.* [2] **29**, 483). — Flüssig. Kp_{750}: 84—84,5° (korr.) (S., D.), Kp_{760}: 82,69° (S., *B.* **15**, 2563). D^{16}: 1,667 (S., D.). — Wird von alkoholischem Kali bei gewöhnlicher Temperatur erst nach längerer Zeit angegriffen (S., D.). Gibt mit Silberoxyd Acetaldehyd und mit Silberacetat Acetaldehyddiacetat (L.). Liefert mit krystallisiertem Jodcalcium Äthylidenjodid (SPINDLER, *A.* **231**, 278).

2-Chlor-1-brom-äthan, Äthylenchlorobromid $C_2H_4ClBr = CH_2Cl \cdot CH_2Br$. *B.* Aus Äthylenchlorojodid und Brom (HENRY, *A.* **156**, 14). Aus Äthylenbromid und 1 Mol.-Gew. $SbCl_5$ (LÖSSNER, *J. pr.* [2] **13**, 421) oder mit $HgCl_2$ bei 150—180° (MONTGOLFIER, GIRAUD *Bl.* [2] **33**, 12). Aus β-Chloräthylalkohol und Brom bei 130° (DEMOLE, *B.* **9**, 556). Beim Chlorieren von Äthylbromid (LESCOEUR, *Bl.* [2] **29**, 484). — *Darst.* Man übergießt Brom mit einem Gemisch aus gleichen Volumen starker Salzsäure und Wasser und sättigt das auf 0° gehaltene Gemisch erst mit Chlor und dann mit Äthylen (JAMES, *J. pr.* [2] **26**, 380; vgl. SIMPSON, *Bl.* [2] **31**, 410). — Flüssig. Erstarrt beim Abkühlen durch ein Gemisch von fester Kohlensäure und Äther. F: —16,6° (korr.) (v. SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **19**, 157). Kp: 107—108° (HENRY). D^0: 1,79 (LESCOEUR). D^{11}: 1,705 (MONTGOLFIER, GIRAUD). D^{19}: 1,689 (LÖSSNER). — Zerfällt mit alkoholischem Kali in HBr und

Chloräthylen (Lescoeur). Geschwindigkeit der Umsetzung mit $Na_2S_2O_3$ in Alkohol und Wasser bei 50°: Slator, *Soc.* **85**, 1301. Gibt mit Rhodankalium in siedendem Alkohol Chloräthylrhodanid $CH_2Cl\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$ (James, *J. pr.* [2] **20**, 352).

1.1-Dichlor-1-brom-äthan $C_2H_3Cl_2Br = CH_3\cdot CCl_2Br$. *B.* Beim Bromieren von Äthylidenchlorid (Städel, Denzel, *A.* **195**, 199). — Kp: 98—99° (i. D.) bei 758 mm. Spez. Gew.: 1,752 bei 16°.

2.2-Chlor-1-brom-äthan $C_2H_3Cl_2Br = CHCl_2\cdot CH_2Br$. *B.* Bei der Einw. von $SbCl_5$ auf $CH_2Br\cdot CHClBr$ oder $CH_2Br\cdot CHBr_2$ (Henry, *Bl.* [2] **42**, 262). Aus Dichloräthylalkohol und PBr_3 (Delacre, *C. r.* **104**, 1186). — Kp: 138° (D.). Gibt mit alkoholischem Kali 1.1-Dichloräthylen (H.).

2.2.2-Trichlor-1-brom-äthan $C_2H_2Cl_3Br = CH_2Br\cdot CCl_3$. *B.* Aus $CH_2Br\cdot CClBr_2$ und $SbCl_5$ (Henry, *Bl.* [2] **42**, 262). — Kp: 151—153°. Spez. Gew.: 1,8839. Bei der Einw. von alkoholischem Kali wird nur KCl abgeschieden.

1.1-Dibrom-äthan, Äthylidenbromid $C_2H_4Br_2 = CH_3\cdot CHBr_2$. *B.* Aus Äthylbromid und Brom bei 170° (Hofmann, *J.* **1860**, 346; Caventou, *A.* **120**, 322). Beim Erhitzen von Bromäthylen $CH_2{:}CHBr$ mit schwacher Bromwasserstoffsäure auf 100° (Reboul, *A.* **155**, 30). Aus Äthylidenchlorid und $AlBr_3$ (Pouret, *C. r.* **130**, 1192; *Bl.* [3] **25**, 296). Bei der Einw. von PCl_3Br_2 auf Acetaldehyd (Paternò, Pisati, *G.* **1**, 597; *B.* **5**, 289). Aus Äthylenbromid beim Erhitzen auf 300° im Rohr (Faworski, *A.* **354**, 356; *C.* **1908** I, 1041). — Kp_{751}: 109—110° (Städel, Denzel, *A.* **195**, 202). $Kp_{755,1}$: 112,5° (Anschütz, *A.* **235**, 302). Kp: 108—110° (korr.) (Perkin, *Soc.* **45**, 523). Kp: 107—108° (V. Meyer, Müller, *J. pr.* [2] **46**, 168). D_{15}^{15}: 2,10294; D_{25}^{25}: 2,08540 (Perkin). $D_4^{17,5}$: 2,10006; $D_4^{22,5}$: 2,08905 (Anschütz). D_4^{20}: 2,05545 (Weegmann, *Ph. Ch.* **2**, 237). n_α^{20}: 1,508997; n_D^{20}: 1,512767; n_γ^{20}: 1,530036 (Weegmann). — Geht beim Erhitzen auf 300—315° teilweise in Äthylenbromid über (Faworski, *A.* **354**, 355; *C.* **1908** I, 1041). Beim Kochen mit Brom und Eisendraht entsteht 1.1.2-Tribromäthan (V. M., M., *J. pr.* [2] **46**, 170). Beim Erhitzen mit Bleioxyd und Wasser auf 130° entstehen Acetaldehyd und HBr. Gibt mit wäßr. oder alkoh. Ammoniak bei 125—140° 2-Methyl-5-äthylpyridin (Tawildarow, *A.* **176**, 15). Gibt mit $SbCl_5$ Äthylidenchlorid (Henry, *Bl.* [2] **42**, 262). — Verbindung $C_2H_4Br_2 + 2H_2S + 23H_2O$ (de Forcrand, *A. ch.* [5] **28**, 30).

1.2-Dibrom-äthan, Äthylendibromid, Äthylenbromid $C_2H_4Br_2 = CH_2Br\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Äthylen und Brom (Balard, *A. ch.* [2] **32**, 375). Geschwindigkeit dieser Reaktion in Petroläther bei —80° bis —100°: Plotnikow, *Ph. Ch.* **53**, 605. Aus Vinylbromid mittels einer wäßrigen, bei 6° gesättigten Bromwasserstoffsäure (Reboul, *A.* **155**, 31). Aus Chloräthan mit Brom in Gegenwart von Eisendraht bei 100° (V. Meyer, Petrenko-Kritschenko, *B.* **25**, 3307). Bei der Einw. von $AlBr_3$ auf Äthylenchlorid (Pouret, *C. r.* **130**, 1192; *Bl.* [3] **25**, 295). Beim Erhitzen von Bromäthan mit Brom auf 180° neben anderen Produkten (Tawildarow, *A.* **176**, 14). Aus Bromäthan durch Brom in Gegenwart von Eisendraht bei 100° (V. Meyer, Fr. Müller, *B.* **24**, 4249; *J. pr.* [2] **46**, 166). Aus Glykoldiacetat mit HBr-gesättigtem Eisessig bei 150° (Perkin, Simonsen, *Soc.* **87**, 856). Durch Erhitzen von Di-äthylenäther $CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2$ (ring: the two terminal CH_2 joined) mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (Faworski, *C.* **1907** I. 16). Aus Äthylidenbromid durch Erhitzen auf 300—320° im Rohr (Faworski, *A.* **354**, 355; *C.* **1908** I, 1041).

Darstellung aus Äthylen und Brom: Erlenmeyer, Bunte, *A.* **168**, 64. Ein Gemenge von 220 g Bromäthan und 260 g Brom wird mit 90 g einer Lösung von 1 Tl. $AlBr_3$ in 2 Tln. Brom versetzt und auf 65—70° erhitzt (Mouneyrat, *Bl.* [3] **19**, 497).

Äthylenbromid ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und erstarrt beim Abkühlen auf —12° bis —15° krystallinisch (Regnault, *A.* **15**, 61). F: 7,6—7,8° (R. Schiff, *B.* **19**, 564); 9,53° (Regnault, *J.* **1863**, 74). Kp_{760}: 131,6° (Regnault, *J.* **1863**, 70). Kp_{755}: 129,5° (Anschütz, *A.* **221**, 137). Kp_{14}: 34° (Patterson, Thomson, *Soc.* **93**, 368). $Kp_{9,33}$: 25,5°; $Kp_{18,9}$: 35°; $Kp_{50,78}$: 52,1°; Kp_{760}: 129° (Kahlbaum, *Siedetemperatur und Druck*, S. 94). D_4^0: 2,21324; $D_4^{10,20}$: 2,19011 (Thorpe, *Soc.* **37**, 177). $D^{10,5}$: 2,2008 (Gladstone, *Soc.* **59**, 293). D_4^{20}: 2,1785; $D_4^{21,5}$: 2,1767 (Anschütz, *A.* **221**, 137). D_4^{20}: 2,1768 (Weegmann, *Ph. Ch* **2**, 231). D_4^{20}: 2,1816 (Patterson, Thomson, *Soc.* **93**, 371). D_4^{20}: 2,1823 (Richards, Mathews, *Ph. Ch.* **61**, 452; *Am. Soc.* **30**, 10). D_4^{21}: 2,1873 (Vespignani, *G.* **33** I, 76). $D_4^{129,3}$: 1,9246 (R. Schiff, *B.* **19**, 564). Ausdehnungskoeffizient: Thorpe, *Soc.* **37**, 177. — Kryoskopisches Verhalten in Anilin- und Dimethylanilinlösung: Ampola, Rimatori, *G.* **27** I, 37, 57. Molekulare Gefrierpunkts-Depression: 119 (Raoult, *A. ch.* [6] **2**, 91). Molekulare Siedepunktserhöhung: 64,5 (Beckmann, Fuchs, Gernhardt, *Ph. Ch.* **18**, 511). — $n_D^{10,5}$: 1,5446 (Gladstone, *Soc.* **59**, 293). n_α^{20}: 1,53396; n_D^{20}: 1,53789; n_γ^{20}: 1,55624 (Weegmann). Molekularrefraktion und -dispersion: Gladstone, *Soc.* **59**, 295. Absorptionsspektrum: Spring, *R.* **16**, 1. — Oberflächenspannung, Kompressibilität, Dampfdruck bei

20°: RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* **61**, 452; *Am. Soc.* **30**, 10. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 388; vgl. TRAUBE, *Ph. Ch.* **68**, 293. Viscosität: THORPE, RODGER, *Transact. Royal Soc.* A **185**, 479. Spez. Wärme bei 20°: TIMOFEJEW, *C.* **1905** II, 429. Kritische Konstanten: VESPIGNANI, *G.* **33** I, 77. — Dielektrizitätskonstante: JAHN, MÖLLER, *Ph. Ch.* **13**, 386; TURNER, *Ph. Ch.* **35**, 428.

Geht beim Erhitzen auf 300—315° teilweise in Äthylidenbromid über (FAWORSKI, *A.* **354**, 356; *C.* **1908** I, 1041). Erwärmt man Äthylenbromid mit etwa der fünffachen Menge rauchender Salpetersäure auf 60—70°, mäßigt die zunächst einsetzende heftige Reaktion durch Kühlen mit Eis und führt schließlich die Umsetzung im siedenden Wasserbade zu Ende, so erhält man Bromessigsäure (KACHLER, *M.* **2**, 561). Nach VILLIERS (*Bl.* [2] **37**, 452, vgl. LOSANITSCH, *B.* **16**, 51) entsteht Dibromdinitromethan, wenn man Äthylenbromid unter Erwärmen in dem gleichen Volum rauchender Salpetersäure löst, mit dem Erwärmen aufhört, sobald sich die Lösung trübt und in zwei Schichten trennt, und die Reaktion unter zeitweiser Kühlung durch Wasser zu Ende gehen läßt. Beim Erhitzen mit KI und Wasser auf 275° entsteht C_2H_6 (BERTHELOT, *A. ch.* [3] **51**, 54). Äthylenbromid bildet beim Erhitzen mit amorphem As im Rohr auf 160° Äthylen und $AsBr_3$ (AUGER, *C. r.* **145**, 809). Beim Erhitzen mit Kupfer, Wasser und KI auf 275° entsteht Äthylen (BERTHELOT, *A. ch.* [3] **51**, 53; *A.* **108**, 199). Bei der Einw. von Mg in Äther entsteht eine Verbindung $CH_2Br\cdot CH_2\cdot MgBr+(C_2H_5)_2O$; daneben verläuft die Reaktion aber auch unter B. von Äthylen und $MgBr_2$ (AHRENS, STAPLER, *B.* **38**, 1296, 3259; vgl.: TISSIER, GRIGNARD, *C. r.* **132**, 836; BISCHOFF, *B.* **38**, 2078). Durch Zink in Gegenwart von Alkohol oder feuchtem Äther erfolgt Entbromung unter Bildung von Äthylen (GLADSTONE, TRIBE, *B.* **7**, 364; MICHAEL, *B.* **34**, 4217; vgl. auch ZELINSKY, SCHLESINGER, *B.* **41**, 2431; *C.* **1908** II, 1859). Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Äthylenbromid und Zinkstaub: PETRENKO-KRITSCHENKO, KONSCHIN, *A.* **342**, 57; *C.* **1906** I, 737. Über die Reaktion von Äthylenbromid mit Al vgl.: FÜRSTENHOFF, *C.* **1904** I, 785. Bei Einw. von Chlor in Gegenwart von $AlCl_3$ entsteht Hexachloräthan (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] **17**, 800), bei weiterer Bromierung in Gegenwart von $AlBr_3$ Acetylentetrabromid (M.). Läßt man Wasser auf Äthylenbromid unter Verhinderung des Eintritts stark saurer Reaktion und bei mäßiger Reaktionstemperatur einwirken, so entsteht vorwiegend Äthylenglykol, andernfalls tritt Acetaldehyd als Reaktionsprod. auf (vgl. LIEBEN, *M.* **23**, 60; KRASSUSKI, *C.* **1902** I, 628). Glykol wird daher erhalten, wenn man Äthylenbromid mit einer großen Menge (26 Tln.) Wasser auf 100° erhitzt (NIEDERIST, *A.* **196**, 356; vgl. *A.* **186**, 393), oder wenn man durch Zusätze wie PbO (ELTEKOW, *B.* **6**, 558), Ag_2CO_3 (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* **15**, 1368), K_2CO_3 (ZELLER, HÜFNER, *J. pr.* [2] **11**, 231) für Bindung des entstehenden HBr sorgt. Acetaldehyd wird erhalten, wenn man Äthylenbromid mit Wasser auf 150—160° erhitzt (CARIUS, *A.* **131**, 173). Bei mehrstündigem Kochen mit wäßriger Kalilauge zerfällt Äthylenbromid in KBr und Bromäthylen (STEMPNEVSKY, *A.* **192**, 240). Bei der Einw. von konzentrierter alkoh. Kalilauge entstehen Bromäthylen (REGNAULT, *A.* **15**, 63) und Acetylen (SAWITSCH, *J.* **1861**, 646). Äthylenbromid reagiert mit Natriumäthylat beim Erhitzen unter Druck unter Bildung von Acetylen (MACKENZIE, *Soc.* **79**, 1221). Liefert bei der Einw. von Natriumamid Acetylen, NH_3 und NaBr (MEUNIER, DESPARMET, *C. r.* **144**, 273; *Bl.* [4] **1**, 342). Gibt beim Erhitzen mit $AlBr_3$ auf 100—110° Acetylen (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] **19**, 184). Beim Kochen mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure entsteht Äthylenjodid (SOROKIN, *Z.* **1870**, 519). Mit alkoholischer Natriumhydrosulfid-Lösung entsteht Äthylen-mercaptan (WERNER, *Z.* **1862**, 581). Äthylenbromid reagiert mit K_2S in konzentrierter alkoholischer Lösung unter Bildung von Diäthylendisulfid $C_4H_8S_2$ (Syst. No. 2668) und einer amorphen polymeren Verbindung $(C_2H_4S)_x$ (s. u.), welche beim Erhitzen auf 160° zu Diäthylendisulfid depolymerisiert wird (MASSON, *Soc.* **49**, 234; vgl. CRAFTS, *A.* **124**, 111; **128**, 221; HUSEMANN, *A.* **126**, 281; MANSFELD, *B.* **19**, 697; V. MEYER, *B.* **19**, 3262). Erhitzt man Äthylenbromid mit konzentrierter wäßriger K_2S-Lösung längere Zeit zum Sieden, so entsteht eine amorphe polymere Verbindung $(C_2H_4S)_x$ (s. u.), welche nicht zu $C_4H_8S_2$ depolymerisiert werden kann (V. MEYER, *B.* **19**, 3262). Beim Erwärmen von Äthylenbromid mit Silbersulfat und Benzol wird Dibromdiäthylsulfat $(BrCH_2\cdot CH_2\cdot O)_2SO_2$ gebildet, während beim Erwärmen mit Silbersulfat und Wasser Bromäthylschwefelsäure $BrCH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot SO_3H$ entsteht (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* **15**, 1369). Geschwindigkeit der Umsetzung von Äthylendibromid mit $Na_2S_2O_3$ in Alkohol und Wasser bei 50—60°: SLATOR, *Soc.* **85**, 1299. Die Einw. von Ammoniak führt zur Bildung von Äthylendiamin, Diäthylen-diamin, Diäthylen-triamin und Triäthylen-tetramin (vgl. A. W. HOFMANN, *J.* **1861**, 513, 519; *B.* **3**, 762; **23**, 3297, 3711; GALEWSKY, *B.* **23**, 1066; HARRIES, *A.* **294**, 350). Einw. von Hydrazinhydrat: STOLLÉ, *J. pr.* [2] **67**, 143. Reaktion von Äthylenbromid mit Diäthylsulfid: DEHN, *A. Spl.* **4**, 104; MASSON, *Soc.* **49**, 249. Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Trimethylamin auf 1 Mol.-Gew. Äthylenbromid in Alkohol bei 100° entstehen Bromäthyltrimethylammoniumbromid, Hexamethyläthylendiammoniumbromid, Neurinbromid, Tetramethylammoniumbromid, Dimethylaminhydrobromid und Acetaldehyd (E. SCHMIDT, KLEINE, *A.* **337**, 82).

Physiologische Wirkung: SCHERBATSCHEFF, *A. Pth.* 47, 4.

Verbindung $(C_2H_4S)_x$ (depolymerisierbar zu Diäthylendisulfid). *B.* Aus Äthylenbromid und K_2S in alkoholischer Lösung (CRAFTS, *A.* 124, 111; 128, 221; HUSEMANN, *A.* 126, 281; MANSFELD, *B.* 19, 697; MASSON, *Soc.* 49, 234). Entsteht auch, wenn man das Na-Salz des Äthylendimercaptans mit wenig Alkohol übergießt und die äquivalente Menge Äthylenbromid hinzugießt (V. MEYER, *B.* 19, 3263). — Weißes amorphes Pulver. F: 145°. Unlöslich in Alkohol, Äther, CS_2. Wird durch Erhitzen für sich oder mit Lösungsmitteln (Phenol, CS_2) auf ca. 160° in Diäthylendisulfid verwandelt.

Verbindung $(C_2H_4S)_x$ (nicht depolymerisierbar). *B.* Aus Äthylenbromid bei längerem Kochen mit einer konzentrierten wäßrigen K_2S-Lösung (V. MEYER, *B.* 19, 3262). Entsteht auch beim Kochen von $S(CH_2\cdot CH_2Cl)_2$ mit K_2S-Lösung (V. M.). — Amorphes weißes Pulver. Unlöslich in Alkohol, Äther, CS_2. Wird durch Kochen mit Phenol nicht verändert.

Verbindung $(C_2H_4S_2)_x$. *B.* Aus Äthylenbromid und Na_2S_2 in siedendem Alkohol (BLANKSMA, *R.* 20, 135). — Amorpher, weißer Niederschlag. F: 113°. In allen organischen Mitteln unlöslich. Gibt mit konz. Salpetersäure Äthylendisulfosäure.

2-Fluor-1.1-dibrom-äthan $C_2H_3Br_2F = CH_2F\cdot CHBr_2$. *B.* In geringen Mengen aus 1.1.2-Tribromäthan und SbF_3 in Gegenwart von Brom bei 180° (SWARTS, *C.* 1909 II, 1414). — Kp: 117,5°.

1-Fluor-1.2-dibrom-äthan $C_2H_3Br_2F = CHFBr\cdot CH_2Br$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol. SbF_3 und Brom auf 3 Mol. 1.1.2-Tribromäthan bei 180° (SWARTS, *C.* 1901 II, 804; 1909 II, 1414). Durch Einleiten von Fluoräthen in Brom (SWARTS, *C.* 1901 II, 804). Aus 2-Fluor-1-brom-äthen durch Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° (S., *C.* 1909 II, 1414). — Farblose Flüssigkeit. F: —54°. Erstarrungspunkt: —55° (S., *C.* 1901 II, 804). Kp_{761}: 122,5°. D^{17}: 2,25706. n_D^{19}: 1,50124 (S., *C.* 1909 II, 1414). — Bei Behandlung mit alkoh. Kali im Wasserstoffstrome entstehen 1-Fluor-1-brom-äthen und 2-Fluor-1-brom-äthen (S., *C.* 1909 II, 1414). Liefert bei der Einw. von Zinkstaub in Gegenwart von Alkohol in der Kälte Fluoräthen. Liefert bei der Einw. eines Gemisches von Kaliumacetat und Kaliumcarbonat in Gegenwart von Alkohol bei 60° 1-Fluor-1-brom-äthen (S., *C.* 1901 II, 805).

2.2-Difluor-1.1-dibrom-äthan $C_2H_2Br_2F_2 = CHBr_2\cdot CHF_2$. *B.* Bei der Einw. von SbF_3 und Brom auf symmetrisches Tetrabromäthan (neben anderen Produkten) (SWARTS, *R.* 17, 233; *Bull. de l'Acad. Roy. de Belgique* [3] 34, 322; 37, 382). — Kp_{760}: 107,5°. D^{20}: 2,31204. n^{20}: 1,46223. — Bei der Einw. von alkoh. Kalilauge entsteht 2-Fluor-1.1-dibromäthen (S., *Bull. de l'Acad. Roy. de Belgique* [3] 33, 466). Wird von Zinkstaub im Alkohol in 2-Fluor-1-brom-äthen verwandelt (S., *Bull. de l'Acad. Roy. de Belgique* [3] 33, 463).

1.1-Difluor-1.2-dibrom-äthan $C_2H_2Br_2F_2 = CF_2Br\cdot CH_2Br$. *B.* Durch Einleiten von 1.1-Difluor-äthen $CF_2{:}CH_2$ in Brom (SWARTS, *C.* 1901 II, 804). — Farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. F: —56,5°. Erstarrungspunkt: —58°. Kp: 93°. $D^{22,2}$: 2,2428. In Wasser unlöslich. $n_D^{12,2}$: 1,45249.

1.1.2-Trifluor-1.2-dibrom-äthan $C_2HBr_2F_3 = CBrF_2\cdot CHBrF$. *B.* Durch Einw. von SbF_3 auf Fluortetrabromäthan und Brom bei etwa 130° (SWARTS, *C.* 1897 II, 1099). Durch Erhitzen von Difluordibromäthan mit Brom in Gegenwart von Jod (SWARTS, *C.* 1899 II, 281). — Farblose, ziemlich flüchtige Flüssigkeit, am Licht unverändert. Riecht ähnlich dem Kohlenstofftetrachlorid. Kp_{760}: 76,5°. D^{14}: 2,25405. n_D^{14}: 1,41447. — Durch Reduktion mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung entsteht Trifluoräthen.

Trifluorbrom-diäthyläther $C_4H_6OBrF_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CHF\cdot CF_2Br$ oder $C_2H_5\cdot O\cdot CF_2\cdot CHFBr$. *B.* Bei der Einw. von Natriumäthylat auf Trifluordibromäthan (neben Trifluorbromäthen) (SWARTS, *C.* 1899 II, 281). — Kp: 105—107°. $D^{10,5}$: 1,6121. $n^{10,5}$: 1,37988.

1-Chlor-1.1-dibrom-äthan $C_2H_3ClBr_2 = CH_3\cdot CClBr_2$. *B.* Aus Äthylchlorid und Brom an der Sonne (STÄDEL, DENZEL, *A.* 195, 196). — Kp: 123—124° (i. D.) bei 753 mm. Spez. Gew.. 2,134 bei 16°. — Gibt mit alkoholischem Kali $CH_2{:}CClBr$.

2-Chlor-1.1-dibrom-äthan $C_2H_3ClBr_2 = CH_2Cl\cdot CHBr_2$. *B.* Aus rohem Chlorbromjodäthan und Brom (HENRY, *Bl.* [2] 42, 263). — Gibt mit alkoholischem Kali 1.1-Dibromäthen.

1-Chlor-1.2-dibrom-äthan $C_2H_3ClBr_2 = CH_2Br\cdot CHClBr$. *B.* Aus Chloräthen und Brom (H. BILTZ, *B.* 35, 3526; vgl. MÜLLER, *A. Spl.* 3, 287; DEMOLE, DÜRR, *B.* 11, 1304 Anm. 1). Neben $CH_3\cdot CClBr_2$, beim Bromieren von Äthylchlorid (STÄDEL, DENZEL, *A.* 195, 196). Beim Behandeln von rohem Chlorbromjodäthan mit Brom (HENRY, *Bl.* [2] 42, 263). — Kp: 162,5—163° (korr.). D^{16}: 2,268 (STÄDEL, DENZEL). — Gibt mit alkoholischem Kali $CH_2{:}CClBr$ (DEMOLE, DÜRR, *B.* 11, 1304 Anm. 1; DENZEL, *A.* 195, 206). Mit $SbCl_5$ entsteht $CH_2Br\cdot CHCl_2$ (HENRY, *Bl.* [2] 42, 262).

2.2-Dichlor-1.1-dibrom-äthan $C_2H_2Cl_2Br_2 = CHBr_2 \cdot CHCl_2$. *B.* Durch Versetzen von kalt gehaltenem Acetylendibromid mit $SbCl_5$ (SABANEJEW, *A.* **216**, 257). — Flüssig. Kp: 195—200°. Spez. Gew.: 2,391 bei 19°. — Liefert in alkoholischer Lösung mit Zink 2-Chlor-1-brom-äthen. Mit alkoholischem Kaliumacetat entsteht 2.2-Dichlor-1-brom-äthen.

1.1-Dichlor-1.2-dibrom-äthan $C_2H_2Cl_2Br_2 = CH_2Br \cdot CBrCl_2$. *B.* Beim Bromieren von Äthylidenchlorid (STÄDEL, DENZEL, *A.* **195**, 200). — Kp: 176—178°. D^{16}: 2,270.

1.2-Dichlor-1.2-dibrom-äthan $C_2H_2Cl_2Br_2 = CHClBr \cdot CHClBr$. *B.* Aus Acetylendichlorid und Brom oder aus Acetylen und Chlorbromlösung (SABANEJEW, *A.* **216**, 261). Man leitet Chlor in kalt gehaltenes Acetylendibromid (S., *A.* **216**, 263). Beim Erhitzen von Acetylentetrachlorid mit Brom und $AlCl_3$ auf 105° (in kleiner Menge) (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] **19**, 500). — Kp_{70}: 140°. Kp_{760}: 194—195° (M.). Flüchtig mit Wasserdämpfen (M.). Spaltet beim Behandeln in alkoholischer Lösung mit Zink Acetylendichlorid ab (S., *A.* **216**, 262).

2-Fluor-1.1-dichlor-1.2-dibrom-äthan $C_2HCl_2Br_2F = CCl_2Br \cdot CHFBr$. *B.* Aus 2-Fluor-1.1-dichlor-äthen und Brom (SWARTS, *C.* **1903** I, 13). — Farblose, sich am Licht gelb färbende Flüssigkeit von campherartigem Geruch. Kp: 163,5°. D^{22}: 2,1301.

2.2.2-Trichlor-1.1-dibrom-äthan $C_2HCl_3Br_2 = CHBr_2 \cdot CCl_3$. *B.* Aus Chloral und PCl_3Br_2 (PATERNÒ, *J.* **1871**, 512). — Flüssig. Siedet unter teilweiser Zersetzung bei 200°; destilliert unzersetzt bei 93—95° unter 14—15 mm. D_4^0: 2,317; $D_4^{19,5}$: 2,295. $n_D^{19,7}$: 1,52991.

1.2.2.2-Tetrachlor-1.1-dibrom-äthan $C_2Cl_4Br_2 = CCl_3 \cdot CClBr_2$. *B.* Aus Acetylentetrabromid $CHBr_2 \cdot CHBr_2$ und Chlor (BOURGOIN, *Bl.* [2] **23**, 4). Aus Pentachloräthan und Brom bei 200° (PATERNÒ, *J.* **1871**, 259). — Rhombische (GOSSNER, *Z. Kr.* **38**, 152) Säulen; D: 2,794. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen ohne vorher zu schmelzen (B.). Wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in kochendem und in Äther (B.). — Zerfällt, beim Erhitzen mit Anilin in Chlor und $C_2Cl_2Br_2$ (B., *Bl.* [2] **24**, 115).

1.1.2.2-Tetrachlor-1.2-dibrom-äthan $C_2Cl_4Br_2 = CCl_2Br \cdot CCl_2Br$. *B.* Aus C_2Cl_4 und Brom im Sonnenlicht (MALAGUTI, *A.* **56**, 276; BOURGOIN, *Bl.* [2] **24**, 114). 202,5 g Pentachloräthan werden mit 10 g $AlCl_3$ gemischt, auf 70° erhitzt und mit Brom versetzt (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] **19**, 180). — Rhombische (GOSSNER, *Z. Kr.* **38**, 151) Krystalle. D: 2,713. — Zerfällt gegen 200° in Brom und C_2Cl_4; ebenso beim Erhitzen mit Anilin oder beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure (B.).

1.1.2-Tribrom-äthan $C_2H_3Br_3 = CH_2Br \cdot CHBr_2$. *B.* Aus Bromäthylen und Brom (WURTZ, *A.* **104**, 243) oder BrOH, neben anderen Verbindungen (DEMOLE, *B.* **9**, 49). Aus Jodäthylen C_2H_3I und Brom (SIMPSON, *J.* **1857**, 461). Aus Äthylbromid und Brom bei 170° (HOFMANN, *J.* **1860**, 364; CAVENTOU, *A.* **120**, 323) oder aus Äthylenbromid und Brom bei 200° (TAWILDAROW, *A.* **176**, 22). Aus 1.1-Dibrom-äthan durch Brom in Gegenwart von Eisen (V. MEYER, FR. MÜLLER, *J. pr.* [2] **46**, 170). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei —26° (BOUCHARDAT, *J.* **1885**, 1165). Kp_{721}: 187—188° (STÄDEL, DENZEL, *A.* **195**, 202). $Kp_{11,5}$: 73°; Kp_{18}: 83°; $Kp_{751,5}$: 187—188° (ANSCHÜTZ, *A.* **221**, 138). $D_4^{17,5}$: 2,6189; $D_4^{21,5}$: 2,6107 (ANSCHÜTZ). D_4^{20}: 2,57896 (WEEGMANN, *Ph. Ch.* **2**, 237). n_α^{20}: 1,584442; n_D^{20}: 1,589022; n_γ^{20}: 1,610496 (WEEGMANN). — Gibt bei Behandlung mit SbF_3 in Gegenwart von Brom bei 180° 2.2-Difluor-1-brom-äthan, neben geringen Mengen 2-Fluor-1.1-dibrom-äthan und 2-Fluor-1.2-dibrom-äthan (SWARTS, *C.* **1909** II, 1414). Bei der Einw. von $SbCl_5$ entsteht 2.2-Dichlor-1-bromäthan (HENRY, *Bl.* [2] **42**, 262). Gibt mit alkoh. Kalilauge oder Natronlauge *a.a*-Dibromäthylen neben Bromacetylen und Acetylen (SAWITSCH, *A.* **119**, 183; REBOUL, *A.* **124**, 267; FONTAINE, *A.* **156**, 260). Bei der Einw. von alkoh. Natriumäthylat entstehen *a.a*-Dibromäthylen und Bromacetylen (MICHAEL, *Am.* **5**, 192; GRAY, *Soc.* **71**, 1024). Zerfällt mit alkoholischem Kaliumacetat bei 150° glatt in $CH_2:CBr_2$ und HBr (TAWILDAROW, *A.* **176**, 24). Ebenso wirkt ein Gemenge von H_2O und PbO (TAWILDAROW). Bei anhaltendem Kochen von Tribromäthan mit konz. Ammoniumsulfitlösung entsteht Äthantrisulfonsäure $CH_2(SO_3H) \cdot CH(SO_3H)_2$ neben kleinen Mengen Äthanoldisulfonsäure $C_2H_3(OH)(SO_3H)_2$ und Äthandisulfonsäure-(1.2) (MONARI, *B.* **18**, 1343). Einw. von absol. Alkohol bei 160—180°: GLÖCKNER, *A. Spl.* **7**, 110. Beim Erhitzen mit Cyansilber und Alkohol auf 120—130° entsteht die Verbindung $C_2H_3(CN)_3 + 3AgCN$, welche aus Alkohol in gelben Tafeln krystallisiert und durch Äther in AgCN und ein Öl [$C_2H_3(CN)_3$?] zerlegt wird (ORLOWSKY, Ж. **9**, 282).

1-Fluor-1.1.2-tribrom-äthan $C_2H_2Br_3F = CH_2Br \cdot CFBr_2$. *B.* Aus *a*-Fluor-*a*-bromäthylen und Brom (SWARTS, *C.* **1909** II, 1414). — Kp: 163°.

2-Fluor-1.1.2-tribrom-äthan $C_2H_2Br_3F = CHBr_2 \cdot CHFBr$. *B.* Bei der Einw. von SbF_3 in Gegenwart von Brom auf symmetrisches Tetrabromäthan (neben anderen Produkten) (SWARTS, *Bull. de l'Acad. Roy. de Belgique* [3] **33**, 441; *R.* **17**, 232). — Kp_{760}: 178°. D^{18}: 2,67369. n^{18}: 1,56383.

1.2-Difluor-1.1.2-tribrom-äthan $C_2HBr_3F_2 = CBr_2F\cdot CHBrF$. *B.* Als Hauptprodukt beim Erhitzen (130°; 30 Stunden) von 200 g Tetrabromfluoräthan $CBr_3\cdot CHBrF$ mit 34 g SbF_3 und 20 g Brom (SWARTS, *C.* **1897** II, 1099). Neben anderen Fluorbromderivaten des Äthans beim Erhitzen von Difluordibromäthan mit Brom in Gegenwart von Jod auf 180° (SWARTS, *C.* **1899** II, 281). — Farblose Flüssigkeit; am Licht sich etwas gelb färbend; Geruch angenehm. Kp: 146°. $D^{17,5}$: 2,60772. D^{20}: 2,60277. Unlöslich in Wasser. $n^{17,5}$: 1,50787. Trübt sich an feuchter Luft. Nicht verbrennbar. Greift Glas nicht an. — Gibt mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung 1.2-Difluor-1-brom-äthen, mit Natriumalkoholat 1.2-Difluor-1.2-dibrom-äthen.

1.2.2-Trifluor-1.1.2-tribrom-äthan $C_2Br_3F_3 = CFBr_2\cdot CBrF_2$. *B.* Man versetzt eine Lösung von Trifluorbromäthylen in Chloroform tropfenweise mit Brom (SWARTS, *C.* **1899** II, 281). — Campherartig riechende Flüssigkeit. Kp: 117°. D^7: 2,56656. n: 1,4666. — Zersetzt sich bei etwa 330°.

1-Chlor-1.1.2-tribrom-äthan $C_2H_2ClBr_3 = CH_2Br\cdot CClBr_2$. *B.* Beim Bromieren von Äthylchlorid, von $CH_3\cdot CClBr_2$ oder $CH_2Br\cdot CHBrCl$ (STÄDEL, DENZEL, *A.* **195**, 197). Aus $CH_2:CClBr$ und Brom (HENRY, *Bl.* [2] **42**, 262). — Siedet unter geringer Zersetzung bei 200—201° (korr.) unter 735 mm (S., D.). Siedet unzersetzt bei 170—171° unter 335 mm; bei 165—167° unter 285 mm (S., D.). D^{16}: 2,602 (S., D.). — Mit $SbCl_5$ wird $CH_2Br\cdot CCl_3$ gebildet (H.). Mit alkoh. Kalilauge entsteht α-Chlor-α.β-dibrom-äthylen (D., *A.* **195**, 207).

1.2-Dichlor-1.1.2-tribrom-äthan $C_2HCl_2Br_3 = CBr_2Cl\cdot CHBrCl$. *B.* Man läßt Tribromäthylen mit dem gleichen Gewicht Tetrachlorkohlenstoff und 1 Mol.-Gew. Antimonpentachlorid 24 Stunden stehen (SWARTS, *C.* **1899** I, 588). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{25}: 133°. Erstarrt bei —5°. $D^{21,5}$: 2,6263. $n^{15,5}$: 1,5989.

2.2-Dichlor-1.1.2-tribrom-äthan $C_2HCl_2Br_3 = CHBr_2\cdot CBrCl_2$. *B.* Beim Bromieren von Äthylidenchlorid (STÄDEL, DENZEL, *A.* **195**, 201). — Kp: 215—220°.

1.2.2-Trichlor-1.1.2-tribrom-äthan $C_2Cl_3Br_3 = CCl_2Br\cdot CClBr_2$. *B.* Aus $CCl_2:CClBr$ und Brom bei 100° an der Sonne (BESSON, *Bl.* [3] **11**, 920). — Sublimiert in Prismen. F: 178—180° (unter Zersetzung). D^{18}: 2,44.

Trichlortribromäthan $C_2Cl_3Br_3$. *B.* Beim Erhitzen von 188 g Acetylentetrachlorid mit 320 g Brom und 25 g $AlCl_3$ (neben etwas 1.2-Dichlor-1.2-dibrom-äthan) (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] **19**, 501). — Campherartig riechende Krystalle. Verliert bei 200° Brom; verflüchtigt sich bei 235°.

1.1.1.2-Tetrabrom-äthan $C_2H_2Br_4 = CBr_3\cdot CH_2Br$. *B.* Aus $CH_2:CBr_2$ und Brom (LENNOX, *A.* **122**, 124; REBOUL, *A.* **124**, 270). — Flüssig. Erstarrt in einer Kältemischung krystallinisch (L.). Siedet bei etwa 200° unter teilweiser Zers. (L.). $Kp_{12,5}$: 103,5° (ANSCHÜTZ, *A.* **221**, 140). $D^{17,5}_4$: 2,9292; $D^{21,5}_4$: 2,9216 (A.). D^{20}_4: 2,87482 (WEEGMANN, *Ph. Ch.* **2**, 237). n^{20}_α: 1,622439; n^{20}_D: 1,627721; n^{20}_γ: 1,652895 (W.).

Mit obigem Tetrabromäthan ist die Verbindung $C_2H_2Br_4$ wahrscheinlich identisch, die beim Erhitzen von 6 Tln. Brenzweinsäure mit 30 Tln. Brom und 50 Tln. H_2O auf 130° entsteht, bei 200° unter teilweiser Zersetzung siedet und bei —17° erstarrt (BOURGOIN, *A. ch.* [5] **12**, 427).

1.1.2.2-Tetrabrom-äthan, Acetylentetrabromid $C_2H_2Br_4 = CHBr_2\cdot CHBr_2$. *B.* Beim Einleiten von Acetylen in Brom, das sich unter Wasser befindet (REBOUL, *A.* **124**, 269; SABANEJEW, *A.* **178**, 113). Aus Acetylendibromid mittels Broms (REBOUL, *A.* **124**, 270; ANSCHÜTZ, *A.* **221**, 138). Durch Einw. von Brom auf Äthylenbromid in Gegenwart von $AlBr_3$ bei 105—110° (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] **19**, 498). Aus Acetylentetrachlorid und $AlBr_3$ (POURET, *C. r.* **130**, 1192; *Bl.* [3] **25**, 297).

Flüssigkeit, die einen an Campher und Chloroform erinnernden Geruch besitzt (ANSCHÜTZ). Erstarrt nicht bei —20° (BOURGOIN, *A. ch.* [5] **12**, 428). Kp_{12}: 114° (ANSCHÜTZ). Kp_{14}: 117° (PATTERSON, THOMSON, *Soc.* **93**, 368). Kp_{15}: 124—126° (ELBS, NEWMANN, *J. pr.* [2] **58**, 245). Kp_{54}: 151° (CROSSLEY, *P. Ch. S.* No. 201). $D^{17,5}_4$: 2,9710; $D^{21,5}_4$: 2,9629 (ANSCHÜTZ). D^{20}_4: 2,96725 (WEEGMANN, *Ph. Ch.* **2**, 237). D^{21}_4: 2,9638 (PATTERSON, THOMSON, *Soc.* **93**, 371). n^{21}_α: 1,632626; n^{20}_D: 1,637951; n^{20}_γ: 1,662489 (WEEGMANN).

Zerfällt beim Erhitzen auf etwa 190° in Tribromäthylen, Brom und Bromwasserstoff (SABANEJEW, *A.* **178**, 114). Läßt man auf eine alkoh. Lösung von Acetylentetrabromid Zink einwirken, so erhält man bei gewöhnlicher Temp. α.β-Dibrom-äthylen und bei erhöhter Temp. daneben Acetylen (SABANEJEW, *A.* **216**, 252). Bei der Reduktion, besonders mit amalgamierten Aluminiumspänen, entsteht sehr glatt Acetylendibromid (ELBS, NEWMANN, *J. pr.* [2] **58**, 245). Bei der Einw. von Chlor entsteht 1.2.2.2-Tetrachlor-1.1-dibromäthan (BOURGOIN, *Bl.* [2] **23**, 4). Liefert bei Einw. von Chlor in Gegenwart von $AlCl_3$ Hexachloräthan (M., *Bl.* [3] **17**, 799), bei Einw. von $AlBr_3$ und Brom Hexabromäthan (M., *Bl.* [3] **19**, 177; E., N.). Gibt beim Erhitzen mit Brom und Wasser auf 180—185° ein Ge-

menge von Perbromäthylen und Perbromäthan (ANSCHÜTZ, *A.* **221**, 140). Die Einw. von alkoholischem Ammoniak, Anilin oder Dimethylanilin führt zum Tribromäthylen CHBr:CBr_2 (SABANEJEW, *A.* **178**, 122; ELBS, NEWMANN, *J. pr.* [2] **58**, 248). Tribromäthylen entsteht ferner aus Acetylentetrabromid beim Erhitzen mit Kaliumacetat in alkoh. Lösung auf 120° bis 140° (SABANEJEW, *A.* **178**, 122), beim Erhitzen mit KF in siedendem Alkohol (SWARTS, *C.* **1903** I, 14), bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. trocknem Natriumäthylat in Gegenwart von Äther (LEMOULT, *C. r.* **136**, 1333; *Bl.* [3] **33**, 194). Bei der Einw. von Na auf Acetylentetrabromid in absol. Äther entstehen Wasserstoff, Bromacetylen und Tribromäthylen (SABANEJEW, *A.* **178**, 115). Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbade Acetylen und Bromacetylen (SABANEJEW, *A.* **178**, 121). Beim Erwärmen von Acetylentetrabromid mit $AlCl_3$ unter 14 mm Quecksilberdruck entstehen 1.1.2-Tribrom-äthan und Hexabromäthan (ANSCHÜTZ, *A.* **235**, 169). Gibt mit Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ bei 50° asymm. Diphenyläthan, Anthracen und Anthrachinon neben Brombenzol (ANSCHÜTZ, *A.* **235**, 163). Bei der Einw. von Toluol in Gegenwart von $AlCl_3$ entstehen Dimethylanthracene neben anderen Produkten (LAVAUX, *C. r.* **141**, 204; *A. ch.* [8] **20**, 455; vgl. ANSCHÜTZ, *A.* **235**, 172). Bei der Einw. der verschiedenen Xylole in Gegenwart von $AlCl_3$ entstehen Gemische von Tetramethylanthracenen (ANSCHÜTZ, *A.* **235**, 173). Beim Schütteln mit einer ätzalkalischen Lösung von $Hg(CN)_2$ entsteht die Verbindung $Hg(CBr:CBr_2)_2$ (K. A. HOFMANN, KIRMREUTHER, *B.* **41**, 314).

2-Fluor-1.1.1.2-tetrabrom-äthan $C_2HBr_4F = CBr_3\cdot CHBrF$. *B.* Aus Fluordibromäthylen durch Bromaddition (SWARTS, *Bull. de l'Acad. Roy. de Belgique* [3] **33**, 468; *R.* **17**, 235). — Campherartig riechende Flüssigkeit. Kp_{13}: 103,5°. Kp_{760}: 204° (unter teilweiser Dissoziation). D^{16}: 1,93866. n^{16}: 1,59707. Gibt bei der Einw. von SbF_3 und Brom Difluortribromäthan und in geringer Menge Trifluordibromäthan (SWARTS, *C.* **1897** II, 1099).

1.2-Difluor-1.1.2.2-tetrabrom-äthan $C_2Br_4F_2 = CBr_2F\cdot CBr_2F$. *B.* Aus Difluordibromäthylen mittels Broms in Chloroform (SWARTS, *C.* **1897** II, 1099). — Weiße, krystallinische, sehr flüchtige Masse. Geruch sehr stark campherartig. F: 62,5°. Kp_{758}: 186,5°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Essigsäure. Bleibt leicht im überschmolzenen Zustande.

1-Chlor-1.1.2.2-tetrabrom-äthan $C_2HClBr_4 = CHBr_2\cdot CBr_2Cl$. *B.* Beim Bromieren von Äthylchlorid (STÄDEL, DENZEL, *A.* **195**, 199). Aus C_2HCl und Brom (WALLACH, *A.* **203**, 89). Aus Chlordibromäthylen und Brom (MABERY, *Am.* **5**, 255). Neben 1.2-Dichlor-1.1.2-tribromäthan bei der Einw. von Antimonpentachlorid auf Tribromäthylen (SWARTS, *C.* **1899** I, 588). — Krystalle. F: 32—33° (ST., D.). Kp_{331}: 200—205° (ST., D.). Kp_{36}: 150° (Sw.). D^{16}: 3,366 (ST., D.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$. Riecht campherartig. Greift die Schleimhäute der Augen und Nase stark an.

2.2-Dichlor-1.1.1.2-tetrabrom-äthan $C_2Cl_2Br_4 = CBr_3\cdot CCl_2Br$. *B.* Neben $C_2HCl_2Br_3$ aus $CH_2Br\cdot CHCl_2$ und Brom (DENZEL, *B.* **12**, 2207). — Krystalle. Entwickelt bei 175° Brom und schmilzt bei 180° unter lebhafter Zersetzung.

1.2-Dichlor-1.1.2.2-tetrabromäthan $C_2Cl_2Br_4 = CBr_2Cl\cdot CBr_2Cl$. *B.* Man läßt $\alpha.\beta$-Dichlor-$\alpha.\beta$-dibromäthylen in Chloroformlösung mit Brom im Sonnenlicht stehen (SWARTS, *C.* **1899** I, 588). — Große Krystalle, löslich in Chloroform und Benzol; schwer löslich in Alkohol und Äther. F: 191° (schon bei 140° Bromentwicklung).

Möglicherweise identisch mit dem 1.2-Dichlor-1.1.2.2-tetrabromäthan von SWARTS ist die bei 194—195° schmelzende Verbindung $C_2Cl_2Br_4$, die BESSON (*Bl.* [3] **11**, 920) aus $C_2Cl_2Br_2$ (F: 1—2°, Kp: 170°) und Brom im Sonnenlicht erhielt.

Pentabrom-äthan $C_2HBr_5 = CHBr_2\cdot CBr_3$. *B.* Aus Tribromäthylen C_2HBr_3 (LENNOX, *A.* **122**, 125; ELBS, NEWMANN, *J. pr.* [2] **58**, 249) oder Bromacetylen C_2HBr (REBOUL, *A.* **124**, 268) und Brom. Beim Stehen von Tribromäthylen an der Luft (DEMOLE, *Bl.* [2] **34**, 204): $3C_2HBr_3 + 3O + H_2O = C_2HBr_5 + 2C_2H_2Br_2O_2$ (Dibromessigsäure). Aus Acetylentetrabromid $C_2H_2Br_4$ und Brom bei 165° (BOURGOIN, *Bl.* [2] **23**, 173). Aus Pentachloräthan und $AlBr_3$ (POURET, *C. r.* **130**, 1192; *Bl.* [3] **25**, 298). Aus Bernsteinsäure, Brom und Wasser bei 120° (ORLOWSKY, Ж. **9**, 280). — Monokline (GOSSNER, *Z. Kr.* **38**, 504) Prismen; D: 3,312. F: 56—57° (B.). F: 54° (DENZEL, *B.* **12**, 2206). Siedet unter Zersetzung bei 210° (unter 300 mm) (DENZEL). Löslich in Alkohol, sehr leicht in Äther. — Einw. von Chlor bei 200—205° liefert Monochlortribromäthylen, Einw. von Antimonpentachlorid Hexachloräthan (ELBS, NEWMANN, *J. pr.* [2] **58**, 254).

Fluor-pentabrom-äthan $C_2Br_5F = CBr_3\cdot CBr_2F$. *B.* Aus Fluortribromäthylen durch Bromaddition (SWARTS, *Bull. de l'Acad. Roy. de Belgique* [3] **33**, 473; *R.* **17**, 236). — Weiße Blättchen oder Prismen. Beginnt bei 120° zu sublimieren. F: 176° (unter Zersetzung). Schwer löslich in kaltem Alkohol; leicht in Äther, Benzol, Chloroform.

Chlor-pentabrom-äthan $C_2ClBr_5 = CClBr_2\cdot CBr_3$. *B.* Aus $CH_2Br\cdot CClBr_2$ oder $CHBr_2\cdot CClBr_2$ und Brom (DENZEL, *B.* **12**, 2207). Beim Übergießen von Chlortribromäthylen mit

Brom (ELBS, NEWMANN, *J. pr.* [2] 58, 250). — Krystalle; schmilzt bei 170° unter lebhafter Zersetzung (D.).

Hexabrom-äthan, Perbromäthan $C_2Br_6 = CBr_3 \cdot CBr_3$. *B.* Beim Erwärmen von Acetylentetrabromid mit Brom und Aluminiumspänen (ELBS, NEWMANN, *J. pr.* [2] 58, 249). Aus Pentabromäthan, Brom und Wasser bei 180° (REBOUL, *A.* 124, 271). Aus CCl_4, C_2Cl_4 oder C_2Cl_6 durch Vermischen mit Brom und Eintragen von Aluminium (GUSTAVSON, *Ж.* 13, 287). Durch mehrstündiges Erhitzen von Trijod-nitro-äthylen mit Brom auf 100° bis 110° (BILTZ, KEDESDY, *B.* 33, 2193). — *Darst.* Man erhitzt 20 g Acetylentetrabromid mit 30 g Brom je einen Tag auf 160—170°, 180—190° und 200—205°, wobei der entwickelte Bromwasserstoff durch mehrmaliges Öffnen und Erwärmen der Röhren entfernt wird (BILTZ, *B.* 35, 1530). Durch Erhitzen von Acetylentetrabromid (173 g) mit $AlBr_3$ (ca. 20 g) auf 90°, allmähliches Zufügen von Brom (160 g) und Erhitzen auf 105—110° (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] 19, 177). — Rhombische (GOSSNER, *Z. Kr.* 38, 153) Prismen; D: 3,823. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen (Unterschied von Tetrabromäthylen) (MERZ, WEITH, *B.* 11, 2239). Schwer löslich in siedendem Alkohol oder Äther, leicht in CS_2 (R.). — Zerfällt bei 200—210°, ohne zu schmelzen, in Brom und Tetrabromäthylen (R.).

Jod-äthan, Äthyljodid $C_2H_5I = CH_3 \cdot CH_2I$. *B.* Aus Äthylchlorid durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,9) auf 130° (LIEBEN, *Z.* 1868, 712). Aus Alkohol und HI (GAY-LUSSAC, *A. ch.* [1] 91, 89). Aus Alkohol, Jod und Phosphor (SERULLAS, *A. ch.* [2] 25, 323; 42, 119). Quantitativer Verlauf der B. aus Alkohol und PI_3: WALKER, JOHNSON, *Soc.* 87, 1592. Entsteht fast quantitativ durch Einw. von Äther auf gefrorenen Jodwasserstoff: $(C_2H_5)_2O + 2HI = 2C_2H_5I + H_2O$ (COTTRELL, ROGERS, *Am.* 21, 64). Beim Erhitzen von Benzoyljodid mit absol. Diäthyläther im Rohr auf 103°, neben Benzoesäureäthylester (KISHNER, *C.* 1909 II, 1132). Beim Kochen von Benzoyljodid mit Äthylisoamyläther, neben anderen Produkten (KISHNER). Aus Diäthylsulfat und wäßr. Lösungen von Alkali- oder Erdalkalijodiden (WEINLAND, SCHMID, D. R. P. 175209; *C.* 1906 II, 1589). In kleiner Menge bei der Elektrolyse der Lösungen von 20 g propionsaurem Natrium und 20 g KI in je 20 ccm Wasser (MILLER, HOFER, REINDEL, *B.* 28, 2436).

Darst. Ein Gemisch aus 3 Mol.-Gew. wäßr. Jodwasserstoffsäure (D: 1,70) und 1 Mol.-Gew. Äthylalkohol wird langsam destilliert (NORRIS, *Am.* 38, 640). Man übergießt 1 Tl. roten Phosphor mit 5 Tln. Weingeist (90%) und trägt allmählich 10 Tle. Jod ein (RIETH, BEILSTEIN, *A.* 126, 250). Man gibt zu einem Gemisch von 5 g rotem Phosphor und 40 g absol. Alkohol allmählich 50 g Jod unter zeitweiser Kühlung, erwärmt nach mehrstündigem Stehen 2 Stunden auf dem Wasserbade und destilliert schließlich das Äthyljodid ab (vgl. GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 12. Aufl. [Leipzig 1914], S. 126). WALKER (*Soc.* 61, 719) zieht statt des roten Phosphors ein Gemisch von gleichen Gewichtsteilen roten und gelben Phosphors vor.

Flüssig. Erstarrt beim Abkühlen durch flüssige Luft krystallinisch (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* 22, 233). F: —118° (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* 22, 233); —110,6° bis —113,1° (LADENBURG, KRÜGEL, *B.* 33, 638); —108,5° (GUTTMANN, *Soc.* 87, 1041); —105,0° (CARRARA, COPPADORO, *G.* 33 I, 343). Kp_{760}: 72,38° (korr.) (LINNEMANN, *A.* 160, 204). $Kp_{760,1}$: 72,3° (CARRARA, COPPADORO, *G.* 33 I, 342). Kp_{754}: 71,9—72° (COTTRELL, ROGERS). D_4^0: 1,9795 (DOBRINER, *A.* 243, 24). D_4^0: 1,96527; D_{15}^{15}: 1,94332; D_{25}^{25}: 1,92431 (PERKIN, *J. pr.* [2] 31, 501). D^7: 1,9671 (GLADSTONE, *Soc.* 59, 293). D_{11}^{11}: 1,9574; D_{15}^{15}: 1,9492; $D_{14,3}^{14,3}$: 1,8698 (PERKIN, *Soc.* 69, 1173). $D_{14,5}^{14,5}$: 1,9444 (LINNEMANN, *A.* 160, 204). D_{15}^{15}: 1,941 (COTTRELL, ROGERS). D_4^{20}: 1,9330 (RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* 61, 452; *Am. Soc.* 30, 10). D_4^{20}: 1,93706 (PATTERSON, THOMSON, *Soc.* 93, 371). D_{20}^{20}: 1,93015 (LINEBARGER, *Am.* 18, 439). $D_4^{71,8}$: 1,1810 (R. SCHIFF, *B.* 19, 564). — 100 g Wasser lösen bei 0° 0,441 g, bei 10° 0,414 g, bei 20° 0,403 g und bei 30° 0,415 g Äthyljodid (REX, *Ph. Ch.* 55, 365). Ebullioskopisches Verhalten: ODDO, *G.* 32 II, 136. Molekulare Siedepunktserhöhung: 51,6 (BECKMANN, FUCHS, GERNHARDT, *Ph. Ch.* 18, 511). — n_D: 1,5222 (GLADSTONE, *Soc.* 59, 293). $n_D^{15,6}$: 1,5133 (COTTRELL, ROGERS). Molekularrefraktion und -dispersion: GLADSTONE, *Soc.* 59, 295. Absorptionsspektrum: SPRING, *R.* 16. 1. Ultrarotes Absorptionsspektrum: IKLÉ, *C.* 1904 II, 15. — Tension des Äthyljodiddampfes bei 0° 41,0 mm, bei 10° 68,1 mm, bei 20° 107.1 mm und bei 30° 166.2 mm (REX, *Ph. Ch.* 55, 358). Oberflächenspannung, Kompressibilität: RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* 61, 452; *Am. Soc.* 30, 10. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* 65, 150; 66, 388. Viscosität: THORPE, RODGER, *Transact. Royal Soc.* A 185, 466. — Molekulare Verbrennungswärme für flüssiges Äthyljodid: 355,4 Cal. (bei konst. Vol.), 356,0 Cal. (bei konst. Druck) (BERTHELOT, *C. r.* 130, 1096; *A. ch.* [7] 21, 296); für Äthyljodid-Dampf: 353,73 Cal. (bei konst. Druck) (THOMSEN, *Ph. Ch.* 52, 343). Ausdehnung: DOBRINER, *A.* 243, 24. — Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 69, 1237. Magnetisierungskoeffizient: MESLIN, *C. r.* 140. 237. Dielektrizitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 309. Elektrokapillare Funktion: GOUY, *A. Ch.* [8] 8, 328; 9, 133. Ionisation des Dampfes durch Radiumstrahlen: KLEEMAN, *C.* 1907 II, 127; durch sek. γ-Strahlen: KLEE-

MAN, *C.* 1909 II, 1195; durch X-Strahlen bei verschiedenen Temperaturen: CROWTHER, *C.* 1909 II, 1110.

Chemische Umsetzungen [s. auch die Artikel Methyljodid, Äthylchlorid und Äthylbromid (S. 69, 82, 88)]. Die thermische Dissoziation des Äthyljodids unter Abspaltung von HI beginnt bei ca. 192°; bei 280° beginnt die Abscheidung größerer Mengen Jod; erhitzt man C_2H_5I im Rohr auf über 250°, so entstehen C_2H_4, C_2H_6 und bei längerem Erhitzen auch Wasserstoff, wobei C_2H_4 allmählich verschwindet. Beim Erhitzen mit Zink entsteht hauptsächlich C_2H_6, daneben C_2H_4 und je nach der Menge Zink auch Butan; bei 130—150° in Gegenwart von Natrium entsteht ein Gas, das aus 40% C_2H_4, 45% C_2H_6, 15% C_4H_{10} und geringen Mengen Wasserstoff und CH_4 besteht (KAHAN, *Soc.* 93, 134). Äthyljodid reagiert mit Natriumdraht bei gewöhnlicher Temp. kaum, aber sehr heftig nach Zusatz weniger Tropfen Acetonitril (MICHAEL, *Am.* 25, 419) oder Äthylamin (BRUNNER, RAPIN, *C.* 1908 II, 677) unter Bildung von Butan. Wird durch eine Lösung von Natriumammonium in flüssigem Ammoniak in Äthan und Äthylamin übergeführt (LEBEAU, *C. r.* 140, 1043, 1264; *Bl.* [3] 33, 1090, 1093). Silber entzieht dem Äthyljodid Jod und bildet Butan neben Äthylen und Wasserstoff (WISLICENUS, *A.* 149, 220). Äthyljodid reagiert mit Magnesium in Äther unter Bildung von $C_2H_5 \cdot MgI$ (vgl. GRIGNARD, *A. ch.* [7] 24, 437); Darst. der „individuellen" Verbindung $C_2H_5 \cdot MgI$ aus Äthyljodid und Magnesium in Benzol bei Gegenwart von Dimethylanilin: TSCHELINZEW, *Ch. Z.* 30, 379; über die Reaktion zwischen unverdünntem C_2H_5I und Magnesium vgl.: LÖHR, *A.* 261, 79. Äthyljodid gibt beim Erhitzen mit Zink im Rohr auf 150° (unter Luftausschluß) Butan neben Äthan und Äthylen (FRANKLAND, *A.* 71, 174); durch verkupfertes Zink in Gegenwart von Alkohol oder Wasser wird Äthan entwickelt (GLADSTONE, TRIBE, *B.* 6, 202); reagiert mit Zink in trocknem Äther unter Bildung von $C_2H_5 \cdot ZnI$ (vgl. MICHAEL, *Am.* 25, 423). Bei der Einw. von Quecksilber im Sonnenlicht entsteht Butan neben Äthan und Äthylen (FRANKLAND, *A.* 77, 224); reagiert mit Hg im zerstreuten Licht unter Bildung von $C_2H_5 \cdot HgI$ (STRECKER, *A.* 92, 75). Liefert bei eintägigem Erhitzen mit amorphem As auf 100° je 16% AsI_3 und $(C_2H_5)_4AsI$ und 60% Äthylarsinjodid (AUGER, *C. r.* 145, 809). — Beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure auf 150° entsteht in geringer Menge Äthan (BUTLEROW, *A.* 144, 36; vgl. BERTHELOT, *Bl.* [2] 9, 13). Gibt bei der Einw. von Chlor Äthylchlorid unter Abscheidung von Jod (DUMAS, STASS, *A.* 35, 162), bei der Einw. von Brom Äthylbromid (FRIEDEL, *A.* 135, 206). Gibt bei der Umsetzung mit Chlorjod Äthylchlorid (GEUTHER, *A.* 123, 124). Äthyljodid vereinigt sich in sehr stark gekühltem Petroläther mit Chlor zu einem Jodidchlorid, das jedoch leicht unter Bildung von Chlorjod zerfällt (THIELE, PETER, *B.* 38, 2846). — Beim Erhitzen mit Wasser entstehen je nach den Bedingungen Alkohol $C_2H_5 \cdot OH$ oder Diäthyläther $(C_2H_5)_2O$ (REYNOSO, *J.* 1856, 567; NIEDERIST, *A.* 186, 390). Beim Erhitzen mit überschüssigem alkoholischem Kali entstehen Diäthyläther und eine kleine Menge Äthylen (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 166). Liefert mit Natriumamid in Gegenwart von flüssigem Ammoniak bei —40° Äthylamin (LEBEAU, *C. r.* 140, 1265; *Bl.* [3] 33, 1093). Einw. von Äthyljodid auf Halogenide des P, As, Sb, Bi: AUGER, *C. r.* 139, 671. Beim Erhitzen mit konz. Lösung von Na_2SO_3 auf 130—150° entsteht das Natriumsalz der Äthan-sulfonsäure (BENDER, *A.* 148, 96); mit Na_2SeO_3 erfolgt dagegen bei 150° keine Reaktion, bei 210° komplizierte Umsetzung unter Abscheidung von Jod und Selen (MICHAELIS, LANDMANN, *A.* 241, 153). Geschwindigkeit der Umsetzung von Äthyljodid mit $Na_2S_2O_3$: SLATOR, *Soc.* 85, 1296; SLATOR, TWISS, *Soc.* 95, 99. Wird durch Erhitzen mit dem Na-Salz der Nitrohydroxylaminsäure (unter intermediärer Bildung von Dioxyammoniak HNO bezw. $HN(OH)_2$) in wäßr. Alkohol in Acetaldoxim $CH_3 \cdot CH:NOH$ übergeführt (ANGELI, ANGELICO, *R. A. L.* [5] 14 II, 412). Bei der Einw. von trocknem Silbernitrit entstehen Nitroäthan und Äthylnitrit (V. MEYER, *A.* 171, 19). Liefert bei der Einw. von Quecksilbernitrit ungefähr gleiche Mengen von Nitroäthan und Äthylnitrit (RÂY, *P. Ch. S.* No. 216). Fällt alkoh. Lösung von Silbernitrat schon in der Kälte (vgl. MEYER-JACOBSON, Lehrb. d. org. Chem., 2. Aufl. Bd. I, Tl. I [Leipzig 1907], S. 272). Reagiert mit trocknem, gepulvertem $AgNO_3$ unter Bildung von Äthylnitrat (BIRON, *C.* 1901 I, 366). Bei der Umsetzung mit $AgNO_3$ in kaltem absolutem Alkohol entsteht Diäthyläther neben geringeren Mengen von Äthylnitrat (NEF, *A.* 309, 144; s. auch CHIMINELLO, *G.* 25 II, 410). Silbersulfat reagiert langsamer unter Bildung von Diäthyläther und Diäthylsulfat (N., *A.* 309, 152). Wolframsaures Silber liefert mit Äthyljodid AgI, $(C_2H_5)_2O$ und WoO_3 (GÖSSMANN, *A.* 101, 218). Äthyljodid liefert bei der Einw. auf Benzophenon in Gegenwart von Natrium in Benzol Diphenyläthylcarbinol neben anderen Produkten (SCHOROGIN, *B.* 41, 2715).

Hydrat. *B.* Aus den Komponenten bei niederer Temperatur unter Druck (VILLARD, *A. ch.* [7] 11, 388).

Verbindung $C_2H_5I + 2H_2S + 23H_2O$. Reguläre Oktaeder (DE FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 33).

Äthyljodidchlorid $C_2H_5Cl_2I = C_2H_5 \cdot ICl_2$. *B.* Man versetzt eine gekühlte Lösung von Chlor in CCl_4 mit einer Lösung von Äthyljodid in Petroläther unter Kühlung mit CO_2-Äther-Gemisch (THIELE, PETER, *A.* **369**, 152). — Schwach gelblich, zersetzt sich bei —36°.

2.2-Difluor-1-jod-äthan $C_2H_3IF_2 = CHF_2 \cdot CH_2I$. *B.* Durch Erhitzen von 2.2-Difluor-1-bromäthan mit der äquivalenten Menge wasserfreien Jodcalciums in Gegenwart von Alkohol im Rohr auf 110° (SWARTS, *C.* **1901** II, 804). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 89,5°. $D^{12,5}$: 2,24328. $n_D^{12,5}$: 1,46807. — Ist weit weniger lichtempfindlich als Äthyljodid. Durch alkoh. $AgNO_3$-Lösung oder durch überhitzten Wasserdampf wird das Jod eliminiert. Liefert bei der Oxydation unter Jodabscheidung Difluoressigsäure.

1-Chlor-1-jod-äthan $C_2H_4ClI = CH_3 \cdot CHClI$. *B.* Beim Schütteln von Äthylidenjodid mit Chlorjodlösung; aus Äthylidenchlorid und Jodaluminium (SIMPSON, *Bl.* [2] **31**, 411). — *Darst.* Man löst 1 Tl. AlI_3 in 3 Tln. CS_2 und fügt allmählich unter Eiskühlung (3 Mol.-Gew.) Äthylidenchlorid, im gleichen Volumen CS_2 gelöst, hinzu. — Flüssig. Kp: 117° bis 119°. Spez. Gew.: 2,054 bei 19°.

2-Chlor-1-jod-äthan $C_2H_4ClI = CH_2Cl \cdot CH_2I$. *B.* Aus Äthylenjodid und ClI (SIMPSON, *A.* **125**, 101). — *Darst.* Äthylen wird in eine wäßrige Lösung von Chlorjod geleitet (SIMPSON, *A.* **127**, 372). — F: —15,6° (korr.) (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **19**, 157). Kp: 140° (SOROKIN, *Z.* **1870**, 519), 140,1° (korr.) (THORPE, *Soc.* **37**, 189), 137—138° (MEYER, WURSTER, *B.* **6**, 964). Spez. Gew.: 2,16439 bei 0°, 2,13363 bei 15,3°/0° (THORPE). — Zerfällt mit alkoholischem Kali in HI und C_2H_3Cl (SI., *A.* **125**, 102). Durch Zn und H_2SO_4 werden HCl, HI und C_2H_4 gebildet (SOROKIN). Gibt mit feuchtem Silberoxyd bei 160° bis 200° Glykol (SIMPSON, *A. Spl.* **6**, 254). Mit Silber erhält man bei 160° Äthylen und Äthylenchlorid (FRIEDEL, SILVA, *Bl.* [2] **17**, 242). Beim Erhitzen mit gesättigter Jodwasserstoffsäure entstehen C_2H_4 und $C_2H_4I_2$ (SOROKIN). Geschwindigkeit der Umsetzung von Chlorjodäthan mit $Na_2S_2O_3$ in Alkohol und Wasser bei 50°: SLATOR, *Soc.* **85**, 1301.

2.2-Dichlor-1-jod-äthan $C_2H_3Cl_2I = CH_2I \cdot CHCl_2$. *B.* Aus Chloräthylen C_2H_3Cl und Chlorjod (HENRY, *Bl.* [2] **42**, 263). — Kp: 171—172°. Spez. Gew.: 2,2187. — Gibt mit alkoholischem Kali KI, KCl und *a.a*-Dichloräthylen.

1-Brom-1-jod-äthan $C_2H_4BrI = CH_3 \cdot CHBrI$. *B.* Aus C_2H_3Br und bei 4° gesättigter Jodwasserstoffsäure in der Kälte (PFAUNDLER, *J.* **1865**, 483; REBOUL, *A.* **155**, 212). Beim Schütteln von Äthylidenjodid mit schwacher Bromjodlösung (SIMPSON, *Bl.* [2] **31**, 412). — *Darst.* PI_3 wird in eine Röhre gebracht, dazu C_2H_3Br in einem Proberöhrchen und die zur Zersetzung des PI_3 nötige Menge Wasser in einer Glaskugel. Man schmilzt die Röhre zu und sprengt die Glaskugel mit Wasser durch Einstellen der Röhre in ein Kältegemisch. Das Rohr bleibt eine Woche lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen (LAGERMARK, *B.* **7**, 912). — Bleibt bei —20° flüssig (SI.). Kp: 142—143° (L.). Spez. Gew.: 2,50 bei 1° (R.), 2,452 bei 16° (L.). — Zerfällt mit alkoholischem Kali (L.) oder mit Ag_2O (P.) in HI und C_2H_3Br. Brom erzeugt Äthylidenbromid (L.). Mit Silberacetat entsteht bei 125° Acetaldehyd (P.).

2-Brom-1-jod-äthan $C_2H_4BrI = CH_2Br \cdot CH_2I$. *B.* Aus C_2H_3Br und konzentrierter Jodwasserstoffsäure bei 100° (REBOUL, *A.* **155**, 213). Aus C_2H_4 und wäßrigem Bromjod (SIMPSON, *J.* **1874**, 326; vgl. FRIEDEL, *B.* **7**, 655; BUTLEROW, *B.* **7**, 734, 1456; LAGERMARK, *B.* **7**, 907; GAGARIN, Ж. **6**, 203). — *Darst.* Etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Jod wird in 1 Mol.-Gew. Brom (in der sechsfachen Menge Wasser gelöst) eingetragen. Man kühlt und rührt gut um. Die schwarze Lösung wird abgegossen und Äthylen eingeleitet (SIMPSON). — Lange Nadeln (S.). F: 28° (SI.; F.). Kp: 163° (F.). Spez. Gew.: 2,516 bei 29° (SI.). In kaltem Alkohol wenig löslich, leicht in siedendem. — Geschwindigkeit der Zersetzung nach der Gleichung $C_2H_4IBr + KI = C_2H_4 + I_2 + KBr$: SLATOR, *Soc.* **85**, 1705. Zerfällt mit alkoholischem Kali in der Kälte in HBr und C_2H_3I und beim Erwärmen in HBr, HI und Acetylen (LAGERMARK, Ж. **5**, 334). Silberacetat erzeugt Glykolacetat. Reagiert mit alkoholischem Kaliumacetat in der Kälte unter Bildung von Essigsäurejodäthylester; beim Erhitzen mit alkoholischem Kaliumacetat auf 100° entsteht neben anderen Produkten auch Jodoform (L., *B.* **7**, 911). Geschwindigkeit der Umsetzung von Bromjodäthan mit $Na_2S_2O_3$ in Alkohol und Wasser: SLATOR, *Soc.* **85**, 1298.

Chlorbromjodäthan C_2H_3ClBrI. (Nicht einheitlich.) *B.* Aus C_2H_3Br und ClI (SIMPSON, *A.* **136**, 142). — Flüssig. Kp: 190—200° (S.), 185—195° (HENRY, *Bl.* [2] **42**, 263). Spez. Gew.: 2,53 (H.). Liefert mit alkoholischem Kali viel KCl neben etwas KI; gleichzeitig entstehen CH_2:CClBr und CH_2:CBrI (H.).

Dibromjodäthan $C_2H_3Br_2I$. (Vielleicht nicht einheitlich.) *B.* Aus C_2H_3Br und BrI (SIMPSON, *J.* **1874**, 327). — Flüssig. Kp: 170—180°. Spez. Gew.: 2,86 bei 29°. — Zerfällt mit Ag_2O in BrI und C_2H_3Br.

1.1-Dijod-äthan, Äthylidenjodid $C_2H_4I_2 = CH_3\cdot CHI_2$. *B.* Durch Vereinigung von Acetylen CH:CH mit 2HI (BERTHELOT, *A.* **132**, 122; SEMENOW, *Z.* **1865**, 725). Aus Äthylidenchlorid und Jodaluminium (GUSTAVSON, Ж. **6**, 164; *B.* **7**, 731) oder krystallisiertem Jodcalcium (SPINDLER, *A.* **231**, 266). Aus CH_2:CHBr und HI (FRIEDEL, *B.* **7**, 823). — Bei 177—179° siedende Flüssigkeit. Spez. Gew.: 2,84 bei 0°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HI und C_2H_3I (GUSTAVSON).

1.2-Dijod-äthan, Äthylendijodid, Äthylenjodid $C_2H_4I_2 = CH_2I\cdot CH_2I$. *B.* Aus Äthylen und Jod an der Sonne (FARADAY, *Gm.* **4**, 682). Die Umsetzung erfolgt auch im diffusen Licht und wird durch Erwärmen auf 50—60° beschleunigt (REGNAULT, *A.* **15**, 67). Aus Äthylenchlorid und krystallisiertem Jodcalcium bei 80° (SPINDLER, *A.* **231**, 265). — *Darst.* Ein Brei von Jod und absolutem Alkohol wird unter Schütteln und wiederholtem Zusatz von Jod mit Äthylen gesättigt (SEMENOW, *J.* **1864**, 483). — Monokline (JÄGER, *Z. Kr.* **45**, 546) Platten (aus Äther und Ligroin), die auch nadelförmig auftreten, besonders beim Zusatz von absol. Alkohol. D^{10}: 2,132 (J.). F: 81—82° (ARONSTEIN, KRAMPS, *B.* **13**, 489). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 324,3 Cal., bei konstantem Druck: 324,9 Cal. (BERTHELOT, *C. r.* **130**, 1100). — Zersetzt sich spontan auch im luftverdünnten Raum; die Zersetzung wird durch die Einw. des Lichtes oder durch Erwärmen beschleunigt (REGNAULT). Geschwindigkeit der Zersetzung in C_2H_4 und I_2 in Gegenwart von Jodionen: SLATOR, *Soc.* **85**, 1697. Liefert mit Hg und Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temp. Äthylen (BERTHELOT, *A. ch.* [3] **43**, 391). Bildet beim Erhitzen mit amorphem As im Rohr auf 160° Äthylen neben AsI_3 (AUGER, *C. r.* **145**, 809). Bei der Einw. von $HgCl_2$ auf Äthylenjodid entstehen 2-Chlor-1-jod-äthan und 1.2-Dichloräthan, und zwar ersteres fast ausschließlich in der Kälte, letzteres in überwiegendem Maße beim Erwärmen auf dem Wasserbade (MAUMENÉ, *J.* **1869**, 345). Geschwindigkeit der Umsetzung von Äthylenjodid mit $Na_2S_2O_3$ in Alkohol und Wasser: SLATOR, *Soc.* **85**, 1298. Beim Erwärmen mit Alkohol auf 70° entsteht $CH_2I\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_3$ (BAUMSTARK, *B.* **7**, 1172; vgl. dazu DEMOLE, *B.* **9**, 746).

1.1.1-Trijod-äthan, Methyljodoform $C_2H_3I_3 = CH_3\cdot CI_3$. *B.* Aus 1.1.1-Trichloräthan $CH_3\cdot CCl_3$ und AlI_3 (BOISSIEU, *Bl.* [2] **49**, 16). — Gelbe Oktaeder (aus Alkohol). Schmilzt bei 95° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Äther, CS_2 und Benzol, etwas weniger in Ligroin, schwer in kaltem Alkohol.

1-Chlor-1-nitroso-äthan $C_2H_4ONCl = CH_3\cdot CHCl\cdot NO$. *B.* Durch Lösen von 160 g salzsaurem Hydroxylamin in 250 g Wasser, Zufügen von 63 g Ätznatron, gelöst in 120 g Wasser, Eintragen von 120 g Acetaldehyd, Ansäuern mit konz. Salzsäure und Einleiten von Chlor unter Kühlung (PILOTY, STEINBOCK, *B.* **35**, 3113). — Blättchen. Schmilzt bei 65° zu einer tiefblauen Flüssigkeit, die sich bald entfärbt. Mit tiefblauer Farbe leicht löslich in Äther, Methylalkohol, Petroläther; die Lösungen in höher siedenden Solvenzien entfärben sich bald infolge der Umlagerung zu Acethydroximsäurechlorid. — Wird von kalter Natronlauge weder gelöst noch verändert, von Ammoniak und heißen Ätzalkalien sofort zersetzt.

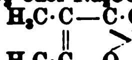
1.1-Dichlor-1-nitroso-äthan $C_2H_3ONCl_2 = CH_3\cdot CCl_2\cdot NO$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine gekühlte Lösung von Acethydroximsäurechlorid in verd. Salzsäure (PILOTY, STEINBOCK, *B.* **35**, 3115). — Tiefblaues Öl. Kp_{763}: 68° (korr.). D^{19}: 1,2521. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich. Der Dampf reizt zu Tränen. — Wird weder von Natronlauge noch von Silbernitrit verändert.

Nitro-äthan $C_2H_5O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot NO_2$ und **Isonitro-äthan (aci-Nitroäthan)** $CH_3\cdot CH:NO_2H$. Man faßt die freie Verbindung als wahres Nitroäthan auf und leitet ihre Salze von der Isonitro-Form ab (vgl. S. 101). *B.* Nitroäthan entsteht neben der ungefähr gleichen Menge Äthylnitrit bei der Einw. von Äthyljodid auf Silbernitrit (V. MEYER, *A.* **171**, 19; **175**, 88). Neben Äthylnitrit beim Erhitzen von Mercuronitrit mit C_2H_5I auf 113° bis 114° (RAY, *A.* **316**, 253). Die Salze des Nitroäthans entstehen beim Erhitzen der äthylschwefelsauren Salze der Alkalien und Erdalkalien mit den Nitriten der Alkalien oder Erdalkalien in Kohlensäureatmosphäre (neben anderen Produkten) (RAY, NEOGI, *Soc.* **89**, 1900, vgl. LAUTERBACH, *B.* **11**, 1225). Bei der Oxydation von Äthylamin mit Sulfomonopersäure (BAMBERGER, *B.* **35**, 4294).

Darst. In durch Eis-Kochsalz-Gemisch gekühltes Äthyljodid trägt man langsam die theoretische Menge (im Dunkeln bei 30—40° getrocknetes) Silbernitrit ein, indem man nach jedem Zusatz das Gefäß verschließt und umschüttelt. Bei jeder Erwärmung des Gemisches wird das Gefäß sofort wieder ins Kältegemisch gebracht. Das Schütteln wird lange fortgesetzt; dann läßt man das Gefäß einen Tag lang in kaltem Wasser stehen und destilliert hierauf erst aus dem Wasserbade und dann aus dem Ölbade im Kohlensäurestrome;

man fraktioniert das Destillat und behandelt das unter 100° Siedende mit etwas $AgNO_3$ und destilliert nochmals (KISSEL, *B.* 15, 1574; GÖTTING, *A.* 243, 115). — 20 g α-Brompropionsäure werden mit K_2CO_3 neutralisiert, mit 20 g Natriumnitrit und soviel Wasser versetzt, daß eine Lösung von 100 ccm entsteht; bei der Destillation der Lösung aus einem Kolben mit niedrig angesetztem Rohr werden 50% Nitroäthan erhalten (AUGER, *Bl.* [3] 23, 333).

Brennbare Flüssigkeit. $Kp_{737,1}$: 113—114° (korr.) (V. M., *A.* 171, 20); $Kp_{760,7}$: 114° bis 114,8° (R. SCHIFF, *B.* 19, 567). D_4^4: 1,0685; D_{15}^{15}: 1,0561; D_{25}^{25}: 1,0461 (PERKIN, *Soc.* 55, 687); D_{13}^{13}: 1,0582 (V. M., *A.* 171, 20); $D_4^{24,3}$: 1,0472 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 214); $D_4^{114,5}$: 0,9328 (R. SCHIFF). Ist mit Wasser nicht mischbar (V. M., *A.* 171, 20). Dissoziierende Wirkung auf Elektrolyte: DUTOIT, ASTON, *C. r.* 125, 240. Kryoskopisches Verhalten: BRUNI, BERTI, *R. A. L.* [5] 9 I, 275, 323. Molekulare Siedepunktserhöhung: 25,5 (BECKMANN, FUCHS, GERNHARDT, *Ph. Ch.* 18, 512). $n_\alpha^{24,3}$: 1,38768; $n^{24,3}$: 1,39007; $n_\gamma^{24,3}$: 1,40102 (BRÜHL). Absorptionsspektrum: BALY, DESCH, *Soc.* 93, 1750. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* 66, 395. Viscosität: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 652. Molekulare Verbrennungswärme für Nitroäthan-Dampf bei konstantem Druck: 322,3 Cal. (BERTHELOT, MATIGNON, *A. ch.* [6] 30, 570), 337,94 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* 52, 343); bei konstantem Volum: 322,45 Cal. (BERTHELOT, MATIGNON). Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* 55, 687. Dielektrizitätskonstante: SCHLUNDT, *C.* 1902 I, 3.

Nitroäthan löst sich in wäßr. Alkalien unter Salzbildung (V. M., *A.* 171, 28). Säuert man die Lösung des Natriumsalzes allmählich mit der berechneten Menge Salzsäure an, so wird das Nitroäthan durch Rückisomerisation des primär abgeschiedenen Isonitroäthans, welche durch Leitfähigkeitsbestimmungen zeitlich verfolgbar wird, quantitativ zurückerhalten; durch einen Überschuß von Salzsäure tritt Spaltung in Acetaldehyd und Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen (HNO_2, N_2O) ein (HANTZSCH, VEIT, *B.* 32, 617; vgl. ferner NEF, *A.* 280, 267; V. MEYER, *B.* 28, 203). Nach BAMBERGER, RÜST (*B.* 35, 47, 49) entsteht beim Eintragen der alkalischen Nitroäthanlösung in überschüssige kalte Salzsäure in geringer Menge auch Acethydroxamsäure. Die wäßrige Lösung des Nitroäthans ist indifferent gegen Brom, salpetrige Säure und Benzoldiazoniumhydroxyd; die aus dem Natriumsalz durch Zersetzung mit der berechneten Menge Salzsäure erhaltene, frisch bereitete Lösung dagegen, welche Isonitroäthan enthält, gibt mit Brom Bromnitroäthan, mit salpetriger Säure Äthylnitrolsäure, mit Benzoldiazoniumhydroxyd Benzolazo-nitroäthan (HANTZSCH, KISSEL, *B.* 32, 3145). — Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf Nitroäthan in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* 126, 787. — Nitroäthan wird in alkal. Lösung von Natriumamalgam in Isoäthylnitrolsäure $C_2H_4O_3N_2$ (Syst. No. 159) übergeführt (KISSEL, Ж. 15, 91; vgl. dazu GRAUL, HANTZSCH, *B.* 31, 2879). Durch Eisen und Essigsäure geht das Nitroäthan in Äthylamin über (V. M., *A.* 171, 25). Durch elektrolytische Reduktion von Nitroäthan in verdünnter alkoholisch-schwefelsaurer Lösung entsteht zunächst N-Äthyl-hydroxylamin, dann Äthylamin (PIERRON, *Bl.* [3] 21, 780). — Die wäßrige Lösung von Nitroäthankalium liefert mit der äquivalenten Menge Brom 1-Brom-1-nitro-äthan und 1.1-Dibrom-1-nitro-äthan, während ein Teil des Nitroäthans unbromiert bleibt (TSCHERNIAK, *A.* 180, 123). Nascierende salpetrige Säure erzeugt Äthylnitrolsäure (V. MEYER, *A.* 175, 98). Durch Einw. von Stickoxyd auf die alkoholische Lösung von Nitroäthan bei Gegenwart von 2 Äq. $Na\cdot O\cdot C_2H_5$ entsteht das Natriumsalz des Nitro-äthylisonitramins (W. TRAUBE, *A.* 300, 106). Rauchende Schwefelsäure wirkt auf Nitroäthan bei gelindem Erwärmen lebhaft ein und bildet Äthandisulfonsäure $HO_3S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$ (V. M., *A.* 171, 53). — Nitroäthan gibt beim Erhitzen mit konz. Chlorwasserstoffsäure auf 140° Essigsäure und Hydroxylamin (MEYER, LOCHER, *A.* 180, 163; vgl. dazu BAMBERGER, RÜST, *B.* 35, 48). Bei der Einw. von wäßr. phosphoriger Säure auf Nitroäthan bei 100° entstehen Essigsäure und Ammoniak (GEUTHER, *B.* 7, 1620). Beim Erhitzen von Nitroäthan mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von K_2CO_3 oder Na_2CO_3 oder auch mit Alkalien entstehen Nitrite, Acetonitril und Trimethylisoxazol  (SOKOLOW, *B.* 19 Ref., 540; 21 Ref., 710; GÖTTING, *A.* 243, 115; DUNSTAN, DYMOND, *Soc.* 59, 410). — Nitroäthan reagiert mit Formaldehyd in Gegenwart von Kaliumcarbonat unter Bildung von 2-Nitropropanol-(1) $CH_3\cdot CH(NO_2)\cdot CH_2\cdot OH$ und von 2-Nitro-2-methylpropandiol-(1.3) $CH_3\cdot C(NO_2)(CH_2\cdot OH)_2$ (HENRY, *C.* 1897 I, 741). Aus Nitroäthan, Benzaldehyd und $ZnCl_2$ bei 130—140° im Rohr entsteht die Verbindung $C_6H_5\cdot CH:C(NO_2)\cdot CH_3$ (TRIEBS, *A.* 225, 354). Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man ein Gemisch äquimolekularer Mengen von Nitroäthan und Benzaldehyd mit einigen Tropfen Äthylamin versetzt und bei gewöhnlicher Temp. stehen läßt (KNOEVENAGEL, WALTER, *B.* 37, 4502). Einw. von Acetylchlorid auf das Nitroäthannatrium: KISSEL, Ж. 14, 43. Aus Nitroäthannatrium und Benzoylchlorid entstehen NaCl, Dibenzoylacethydroxamsäure, Dibenzoylbenzhydroxamsäure und Benzoylacethydroxamsäure, ferner Benzoylbenzhydroxamsäure, Benzoesäure sowie wenig Benzoyläthylnitrolsäure (F: 133°)

und Äthylnitrolsäure (NEF, *B.* 29, 1219; JONES, *Am.* 20, 1). Nitroäthannatrium liefert mit Chlorameisensäureester Carbäthoxyäthylnitrolsäure (NEF; JONES). Das Natriumsalz des Nitroäthans gibt in wäßr. Lösung mit Benzoldiazoniumsalzen Benzolazonitroäthan $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(NO_2)\cdot CH_3$ (V. MEYER, AMBÜHL, *B.* 8, 751, 1073). Mit polyhalogenierten Diazoniumverbindungen bildet Nitroäthan außer Monoazoverbindungen auch Disazoverbindungen vom Typus $CH_3\cdot C(NO_2)(N:N\cdot R)_2$ (BAMBERGER, FREI, *B.* 36, 3833). Nitroäthan gibt bei der Einw. von Äthylmagnesiumjodid und nachfolgender Zers. des Reaktionsprod. mit Wasser β-Diäthylhydroxylamin $(C_2H_5)_2N\cdot OH$ und β-Äthyl-β-sek.-butyl-hydroxylamin $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot N(OH)\cdot C_2H_5$ (BEWAD, *B.* 40, 3080; *C.* 1908 I, 115; vgl. MOUREU, *C. r.* 132, 838). In analoger Weise reagiert Nitroäthan mit normalem Propylmagnesiumjodid. Bei der Einw. von Nitroäthan auf Äthylzinkjodid in Äther und bei nachfolgender Zers. des Reaktionsprod. mit Wasser entsteht β-Äthyl-β-sek.-butyl-hydroxylamin (BEWAD, *B.* 40, 3068; C. 1908 I, 115). In analoger Weise reagiert Nitroäthan mit Isopropylzinkjodid (BE.).

Verbindung $C_2H_5O_2N + NH_3$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Ammoniakgas in eine ätherische Nitroäthanlösung bei —20° (DUNSTAN, DYMOND, *Soc.* 59, 412; vgl. dazu KONOWALOW, *C.* 1900 I, 1092). — Tafeln. Gibt bei gewöhnlicher Temp. Ammoniak ab.

Natriumsalz des Nitroäthans, Natrium-Isonitroäthan, Natrium-aci-Nitroäthan $CH_3\cdot CH:NO_2Na$. *B.* Aus Nitroäthan mittels alkoh. Natronlauge oder in Benzollösung mittels Natriums (V. MEYER, *A.* 171, 29). — Weißes Pulver. In Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol sehr wenig. Leitfähigkeit: SULC, *Ph. Ch.* 32, 627. — Verpufft beim Erhitzen; explodiert indessen erst bei ziemlich hoher Temp. Zersetzt sich bei längerer Aufbewahrung unter Bräunung (V. M.).

Nitroäthan-quecksilberchlorid $CH_3\cdot CH:NO_2\cdot HgCl$ (oder $[CH_3\cdot CH:NO_2]_2Hg + HgCl_2$). *B.* Aus Nitroäthannatrium in Wasser mittels $HgCl_2$ (V. M., *A.* 171, 31). — Krystalle. Ist in Wasser wenig löslich. Wird von verdünnter Chlorwasserstoffsäure in $HgCl_2$, N_2O und Acetaldehyd zerlegt (NEF, *A.* 280, 271).

Nitroäthylisonitramin $C_2H_5O_4N_3 = CH_3\cdot CH(NO_2)\cdot N_2O_2H$ s. bei Acetaldehyd Syst. No. 78.

1-Chlor-1-nitro-äthan $C_2H_4O_2NCl = CH_3\cdot CHCl\cdot NO_2$. *B.* Durch Chlor (in CCl_4-Lösung) aus alkalischer Nitroäthanlösung (HENRY, *C.* 1898 I, 192). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{754}: 124—125°. $D^{7,5}$: 1,247. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien. — Verbindet sich mit Aldehyden.

2-Chlor-1-nitro-äthan $C_2H_4O_2NCl = ClCH_2\cdot CH_2\cdot NO_2$. *B.* Man läßt Nitroäthylalkohol auf PCl_5 unter Kühlung auftropfen, versetzt mit Wasser und extrahiert mit Äther (HENRY, *C.* 1899 I, 1154). — *Darst.* Man erwärmt 2-Chlor-1-jod-äthan mit Silbernitrit im Sandbade unter Rückfluß (HENRY, *C.* 1898 I, 193). — Farblose Flüssigkeit von scharfem Geschmack. Kp_{32}: 105°; Kp: 173—174°. D^7: 1,405. Unlöslich in Wasser. — Kondensiert sich nicht mit Formaldehyd. Zersetzt sich mit Salzsäure unter Bildung von Hydroxylamin und Chloressigsäure.

1-Brom-1-nitro-äthan $C_2H_4O_2NBr = CH_3\cdot CHBr\cdot NO_2$. *B.* Nitroäthan wird mit der äquivalenten Menge Kalilauge versetzt und allmählich in zwei At.-Gew. Brom gegossen (TSCHERNIAK, *A.* 180, 126; vgl. V. MEYER, *A.* 171, 48). — In Wasser unlösliche, bei 146° bis 147° unzersetzt siedende Flüssigkeit. Riecht wie Chlorpikrin. Mit Kaliumnitrit und alkoholischem Kali entsteht das Kaliumsalz des 1.1-Dinitro-äthans (TER MEER, *A.* 181, 6). Reagiert mit Zinkdimethyl unter Bildung von 2-Nitro-propan, mit Zinkdiäthyl unter Bildung von 2-Nitrobutan und Nitroäthan (BEWAD, *J. pr.* [2] 48, 351, 356).

1.1-Dibrom-1-nitro-äthan $C_2H_3O_2NBr_2 = CH_3\cdot CBr_2\cdot NO_2$. *B.* Nitroäthan wird mit 2 Mol.-Gew. Brom vermischt und allmählich Kalilauge bis zur Entfärbung hinzugefügt (V. MEYER, *B.* 7, 1313; vgl. V. M., TSCHERNIAK, *A.* 180, 114). Äthylnitrolsäure wird mit Kali und Brom behandelt (TER MEER, *A.* 181, 2). — Flüssigkeit. Kp: 165° (V. M., *A.* 180, 127 Anm.). Ist in Wasser unlöslich (V. M., WURSTER, *B.* 6, 96), auch in Kalilauge unlöslich (V. M., W.). — Gibt mit wäßr. Hydroxylamin Äthylnitrolsäure (V. M., *A.* 175, 128). Mit alkoholischem Kali und Kaliumnitrit entsteht das Kaliumsalz des 1.1-Dinitroäthans (TER MEER, *A.* 181, 4). Bei der Einw. von Zinkdimethyl entstehen tert.-Nitro-butan 2-Nitro-propan und Nitroäthan (BEWAD, *J. pr.* [2] 48, 364).

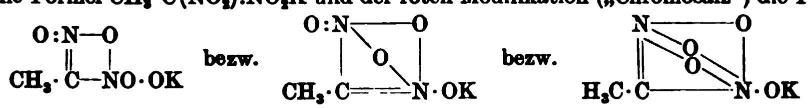
1.2.2-Trichlor-1.2-dibrom-1-nitro-äthan $C_2O_2NCl_3Br_2 = CCl_2Br\cdot CClBr\cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von Trichlornitroäthylen mit Brom auf 140—150° (HOCH, *J. pr.* [2] 6, 95). — Krystalle. Zersetzt sich bei 120° unter Abgabe von Brom.

Pentabrom-nitro-äthan (?) $C_2O_2NBr_5 = CBr_3\cdot CBr_2\cdot NO_2$. *B.* Aus Tribromnitroäthylen durch Brom bei 100° (SCHOLL, BRENNEISEN, *B.* 31, 652). — Krystallisiert aus Ligroin oder Chloroform. F: 147°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

Äthylnitrolsäure $C_2H_4O_3N_2 = CH_3\cdot C(:NOH)\cdot NO_2$ s. Syst. No. 159.

1.1-Dinitro-äthan $C_2H_4O_4N_2 = CH_3\cdot CH(NO_2)_2$ und **aci-Dinitroäthan** $CH_3\cdot C(NO_2)$: NO_2H. Man faßt die freie Verbindung als wahres Dinitroäthan auf und leitet ihre gelben Salze von der aci-Form ab. — *B.* Aus Dinitromethan-Silber und CH_3I (DUDEN, *B.* **26**, 3008). Das Kaliumsalz entsteht aus 1-Brom-1-nitro- oder 1.1-Dibrom-1-nitro-äthan mittels Kaliumnitrits und alkoholischer Kalilauge (TER MEER, *A.* 181, 4). Das Kaliumsalz entsteht aus Trinitroäthan durch Einw. von konz. Kalilauge (HANTZSCH, RINCKENBERGER, *B.* **32**, 637). Das K-salz entsteht aus Trinitroäthan in methylalkoh. Lösung mittels alkal. Hydroxylaminlösung (erhalten aus salzsaurem Hydroxylamin, Methylalkohol und methylalkoh. Kalilauge) (MEISENHEIMER, SCHWARZ, *B.* **39**, 2548). Beim Eintragen von Äthylnitrolsäure in Salpetersäure (D: 1,14) unter Kühlung (BEHREND, TRYLLER, *A.* **283**, 240). Neben Diacetyl bezw. Acetylproprionyl aus Methyläthylcarbinol bezw. Diäthylcarbinol durch Salpetersäure (D: 1,38) (PONZIO, *G.* **31** I, 403). Aus Methyläthylketon (BEHREND, TRYLLER, *A.* **283**, 239), Diäthylketon (CHANCEL, *Bl.* [2] 31, 504), Äthylpropylketon, Äthylisopropylketon und Äthylisobutylketon (FILETI, PONZIO, *J. pr.* [2] **55**, 195) beim Behandeln mit HNO_3 (neben anderen Produkten). Beim Behandeln von Methylacetessigessigsäureäthylester $CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ mit Salpetersäure (D: 1,35) (CHANCEL, *J.* **1883**, 1079). Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Isobutyryldinitroäthan $(CH_3)_2CH\cdot CO\cdot C(NO_2)_2\cdot CH_3$ oder Isovaleryldinitroäthan $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(NO_2)_2\cdot CH_3$ (PONZIO, *G.* **35** II, 396). — Flüssigkeit. Kp: 185—186° (korr.) (TER M.). $D_{23,5}^{23,5}$: 1,3503 (TER M.). In Wasser schwer löslich, in Alkohol und Äther leicht (TER M.). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: HEDLEY, *B.* **41**, 1196. Elektr. Leitfähigkeit in wäßr. Lösung: LEY, HANTZSCH, *B.* **39**, 3156. Die Alkalisalze sind in wäßr. Lösung merklich hydrolysiert (LEY, HANTZSCH). Verhalten gegen NH_3: HANTZSCH, DOLLFUS, *B.* **35**, 257. — Das Kaliumsalz liefert in wäßr. Lösung bei der Reduktion mit Natriumamalgam Äthylazaurolsäure (Syst. No. 159) (TER M.). Dinitroäthan gibt mit Zinn und Salzsäure Hydroxylamin, Ammoniak, Essigsäure und wenig Acetaldehyd (TER M.). Reagiert in alkal. Lösung mit Brom unter Bildung von Bromdinitroäthan (TER M.). Bei allmählichem Übergießen des Silbersalzes mit CH_3I entstehen Äthylnitrolsäure, freies Dinitroäthan, Formaldehyd und 2.2-Dinitropropan (NEF, *A.* **280**, 282). Läßt sich nicht mit Formaldehyd kondensieren (HENRY, *C.* **1897** II, 338).

Kaliumsalz $K\cdot C_2H_3O_4N_2$. Gelbe, monokline (AZRUNI, *A.* 181, 7) Krystalle. Wird an der Luft trübe und färbt sich rot; im Dunkeln verschwindet die rote Farbe wieder (TER M.; vgl. HANTZSCH, *B.* **40**, 1541). Ist in Alkohol schwer löslich; in absol. Alkohol und Äther unlöslich (TER M.). 1 Tl. löst sich bei 0° in 29,12 Tln. Wasser, bei 20° in 14,51 Tln. und bei 40° in 9,56 Tln. (CHANCEL, *J.* **1883**, 1079). Explodiert heftig durch den Schlag (TER M.). — HANTZSCH (*B.* **40**, 1536) erteilt der gelben Modifikation („Leukosalz") die Formel $CH_3\cdot C(NO_2):NO_2K$ und der roten Modifikation („Chromosalz") die Formel:



— Silbersalz $Ag\cdot C_2H_3O_4N_2$. Kleine gelbe Blättchen; schwer löslich in Wasser (TER M.).

1.1.2.2-Tetrachlor-1.2-dinitro-äthan $C_2O_4N_2Cl_4 = CCl_2(NO_2)\cdot CCl_2\cdot NO_2$. *B.* Aus Tetrachloräthylen durch längere Einw. rauch. Salpetersäure (BILTZ, *B.* **35**, 1550) oder durch Einw. eines Gemisches von konz. Schwefelsäure und konz. Salpetersäure (B., *B.* **35**, 1533). — *Darst.* Durch 3-stdg. Erhitzen von 5 g Tetrachloräthylen mit 8 g Stickstoffdioxyd auf 100° (B., *B.* **35**, 1529; vgl. KOLBE, *B.* **2**, 326). — Federähnliche Krystalle (aus Alkohol) (K.). Gefiederte Blattaggregate (aus niedrig siedendem Ligroin) (B.). Zersetzt sich im offenen Röhrchen bei ca. 130° unter Entwicklung von Stickstoffdioxyd; schmilzt im geschlossenen Röhrchen bei 142—143° unter Zers. (B.). Mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig (K.). Riecht wie Chlorpikrin (K.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol oder Äther (K.). — Mit mäßig konzentriertem, alkoholischem Kali entsteht ein krystallisiertes Salz $C_2Cl_3(NO_2)_2\cdot OK$ (HOCH, KOLBE, *J. pr.* [2] **4**, 60).

1-Brom-1.1-dinitro-äthan $C_2H_3O_4N_2Br = CH_3\cdot CBr(NO_2)_2$. *B.* Aus Dinitroäthankalium und Brom (TER MEER, *A.* 181, 15). — Öl. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Schwerer als Wasser. In Wasser etwas löslich. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter Brom-Abspaltung. Gibt mit wäßr. oder alkoh. Kalilauge, sowie mit kohlensaurem Kalium Dinitroäthankalium.

1.1.2.2-Tetrabrom-1.2-dinitro-äthan $C_2O_4N_2Br_4 = CBr_2(NO_2)\cdot CBr_2\cdot NO_2$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von je 5 g Tetrabromäthylen und Stickstoffdioxyd auf 50—60° (BILTZ, *B.* **35**, 1531). — Federartige Aggregate (aus niedrig siedendem Ligroin). Schmilzt im geschlossenen Röhrchen bei 154—156° unter Aufschäumen. Leicht löslich in Alkohol, Benzol. Riecht chlorpikrinartig.

1.1.1-Trinitro-äthan $C_2H_3O_6N_3 = CH_3\cdot C(NO_2)_3$ [oder $(CH_3)(NO_2)C\overset{O}{\frown}N\cdot O\cdot NO_2$? (WILLSTÄTTER, HOTTENROTH, *B.* 37, 1779)]. *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Behandeln von Methylmalonsäure mit höchst konz. Salpetersäure (FRANCHIMONT, *R.* 5, 282). Man trägt in die ätherische Lösung von Nitroform-Silber Methyljodid ein und dampft die filtrierte Flüssigkeit ab (HANTZSCH, RINCKENBERGER, *B.* 32, 637). — Würfelchen vom F: 56° (H., R.). Leicht flüchtig, sogar mit Chloroform-Dämpfen, von stark reizendem Geruch, schwer löslich in Wasser und kaltem Ligroin, leicht in den übrigen Solvenzien (H., R.). — Liefert mit Kalilauge Dinitroäthan-Kalium und Kaliumnitrat (H., R.). — Gibt in Methylalkohol mit alkal. Hydroxylaminlösung das Dinitroäthan-Kalium (MEISENHEIMER, SCHWARZ, *B.* 39, 2548). Reagiert mit Natriummethylatlösung unter Abspaltung von KNO_2 und Bildung des Kaliumsalzes von Methyl-aci-dinitro-äthyläther $CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot C(NO_2){:}NO\cdot OK$ (M., *B.* 36, 434). In analoger Weise entsteht mit Kaliumäthylat das Kaliumsalz des aci-Dinitrodiäthyläthers $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot C(NO_2){:}NO\cdot OK$ (M., S., *B.* 39, 2546). Durch Einw. von KCN entsteht das Kaliumsalz des aci-$\beta.\beta$-Dinitropropionsäurenitrils $NC\cdot CH_2\cdot C(NO_2){:}NO\cdot OK$ (M., S., *B.* 39, 2548).

1.2.2-Tribrom-1.1.2-trinitro-äthan $C_2O_6N_3Br_3 = CBr_2(NO_2)\cdot CBr(NO_2)_2$. *B.* Aus symm. Tetranitroäthankalium durch Brom bei Gegenwart von Wasser in der Kälte (SCHOLL, BRENNEISEN, *B.* 31, 649). — Weißes Krystallpulver aus Äther durch Ligroin. Schmilzt je nach der Art der Erhitzung zwischen 124° und 140°, da schon bei 100° Brom abgespalten wird. Fast unlöslich in Wasser, Ligroin, Eisessig, ziemlich löslich in Alkohol, leicht in Äther. Wird von den meisten Lösungsmitteln in der Hitze zersetzt. Ist gegen heiße rauchende Salpetersäure sehr beständig. Ätzende und kohlensaure Alkalien, auch NH_3, wirken heftig ein unter Bildung gelber, krystallinischer, zum Teil explosiver Salze. Bei der Destillation unter 50 mm Druck entstehen: Dibromdinitromethan, Tribromnitroäthylen und ein krystallinisches Produkt, wahrscheinlich Dibromdinitroäthylen $C(NO_2)Br{:}C(NO_2)Br$. Durch konz. Kalilauge entsteht neben Brompikrin (?) Bromdinitromethankalium; durch K_2CO_3 wird Tetranitroäthankalium zurückgebildet.

1.1.2.2-Tetranitro-äthan, symm. Tetranitroäthan $C_2H_2O_8N_4 = CH(NO_2)_2\cdot CH(NO_2)_2$. *B.* Das Dikaliumsalz wird erhalten durch Einw. von Cyankalium auf Brompikrin in alkoholischer Lösung in der Kälte. Die freie Säure ist nicht darstellbar, sondern man erhält beim Ansäuern und Ausschütteln mit Äther Zersetzungsprodukte (SCHOLL, BRENNEISEN, *B.* 31, 647; S., A. SCHMIDT, *B.* 35, 4288). — Kaliumsalz $K_2\cdot C_2O_8N_4$. Glänzende, gelbe, prismatische Krystalle (aus wäßrigem Methylalkohol) mit violettem Oberflächenschimmer (S., B.). Explodiert bei 275° (S., S.) und durch Schlag (S., B.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, unlöslich in Methylalkohol, in Alkohol und in Eisessig (S., B.). — Zersetzt sich beim Kochen der wäßr. Lösung unter Bildung von Stickoxyd und Blausäure (S., S.). In schwach alkalischer Lösung sehr beständig (S., S.). Beim Übergießen mit kalter verdünnter Schwefelsäure entsteht Dinitromethan (S., S.). Durch Brom entsteht bei Gegenwart von Wasser in der Eiskälte Tribromtrinitroäthan $C(NO_2)_2Br\cdot C(NO_2)Br_2$; intermediär bildet sich ein Öl (symm. Dibromtetranitroäthan?) (S., B.). — $Ag_2\cdot C_2O_8N_4$. Gelbroter, krystallinischer Niederschlag (S., B.).

1.2-Diazido-äthan, 1.2-Bistriazo-äthan $C_2H_4N_6 = \overset{N}{\underset{N}{\|}}{>}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N{<}\overset{N}{\underset{N}{\|}}$. *B.* Man erhitzt 50 g Äthylenchlorid und 80 ccm Alkohol mit 65 g Natriumazid in 200 ccm Wasser (FORSTER, FIERZ, JOSHUA, *Soc.* 93, 1071). — Chloroformähnlich riechendes Öl. Kp_9: 53° (F., F., J.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (F., F., J.). D_{19}^{19}: 1,178 (F., F., J.); $D^{24,9}$: 1,1699 (PHILIPP, *Soc.* 93, 919). $n_\alpha^{24,9}$: 1,47629; $n_D^{24,9}$: 1,47976; $n_\gamma^{24,9}$: 1,49583 (P.). — Explodiert beim Auftropfen auf eine heiße Platte (F., F., J.). Gibt bei der Reduktion mittels $SnCl_2$ in HCl unter Stickstoffabspaltung Äthylendiamin (F., F., J.). Alkoh. Kalilauge spaltet langsam Stickstoffwasserstoffsäure ab (F., F., J.). Phenylmagnesiumbromid gibt die Verbindung $(C_6H_5\cdot NH\cdot N{:}N\cdot CH_2—)_2$ (F., F., J.).

3. Propan $C_3H_8 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_3$.

V. In rohem Petroleum (RONALDS, *Z.* 1865, 523; LEFEBVRE, *Z.* 1869, 185; vgl. auch ENGLER, v. HÖFER, Das Erdöl, Bd. I [Leipzig 1913], S. 239).

B. Aus Isopropyljodid $CH_3\cdot CHI\cdot CH_3$ mit Zink und verdünnter Salzsäure (SCHORLEMMER, *A.* 150, 209). Bei der Einw. von Zinkstaub und Wasser auf Trimethylenbromid (neben Trimethylen) (WOLKOW, MENSCHUTKIN, *C.* 1900 II, 42). Beim Erhitzen von Aceton, Glycerin, Propionsäure, Propionitril, Allyljodid usw. mit Jodwasserstoffsäure (spez. Gew.: 1,8) auf 280° (BERTHELOT, *Bl.* [2] 7, 60; 9, 13, 184; *A. ch.* [4] 20, 478). Aus 9,6 Tln. Propyljodid mit 2,5 Tln. $AlCl_3$ bei 130—140° (KÖHNLEIN, *B.* 16, 561); ebenso

aus Isopropyljodid bei 145° (KLUGE, A. 282, 218). Entsteht durch Spaltung auch aus höheren Alkyljodiden (sek.- und tert.-Butyljodid, Hexyljodid) beim Erhitzen mit $AlCl_3$ (KL.). Neben Propylamin durch Einw. von Propyljodid, Isopropyljodid oder -chlorid auf eine absolut wasserfreie Lösung von Natriumammonium in flüssigem Ammoniak (LEBEAU, C. r. 140, 1043, 1265, 1454; Bl. [3] 33, 1090, 1094, 1137). Entsteht auch neben anderen Produkten durch Einw. von Alkalimetallammoniumverbindungen auf Propylidenchlorid oder Chloracetol in flüssigem Ammoniak (CHABLAY, C. r. 142, 94). Aus Propylen und Wasserstoff beim Überleiten über reduziertes Nickel unterhalb 160° (SABATIER, SENDERENS, C. r. 134, 1127). Aus Trimethylen und Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 120° (WILLSTÄTTER, BRUCE, B. 40, 4457). Durch Überleiten von Buttersäure über fein verteiltes Nickel bei 270—280° (MAILHE, Ch. Z. 33, 253; Bl. [4] 5, 622).

Gas. Kp_{760}: —45° (OLSZEWSKY, B. 27, 3306); Kp_{757}: —44,5° (LEBEAU, C. r. 140, 1455). Ist bei —195° noch flüssig (L.). — D^0 des flüssigen Propans: 0,536; $D^{4,5}$: 0,524; $D^{11,5}$: 0,520; $D^{15,9}$: 0,515 (HAINLEN, A. 282, 245; s. auch L. MEYER, B. 26, 2071). — 100 Vol. Wasser lösen bei 17,8° und 753 mm Druck 6,5 Vol., 100 Vol. absol. Alkohol bei 16,6° und 754 mm Druck 790 Vol. (vgl. BERTHELOT, Bl. [2] 7, 59), 100 Vol. Äther bei 16,6° und 757 mm Druck 926 Vol., 100 Vol. Chloroform bei 21,6° und 757 mm Druck 1299 Vol., 100 Vol. Benzol bei 21,5° und 757 mm Druck 1452 Vol., 100 Vol. Terpentinöl bei 17,7° und 757 mm Druck 1587 Vol. Propan (L., C. r. 140, 1455, vgl. 1572; Bl. [3] 33, 1139). Flüssiges Propan löst in der Nähe seines Siedepunktes Jod unter Violettfärbung. — Dampfspannung: z. B. bei 0° 5 Atm., bei +20° 8,8 Atm., bei +43° 17.7 Atm. (OLSZEWSKY, B. 27, 3306); bei —33° 1430 mm Hg, bei —11° 2780 mm, bei +1° 3890 mm, bei +12,5° 5410 mm (L. MEYER). — Verhältnis der spez. Wärmen: DANIEL, PIERRON, Bl. [3] 21, 801. Kritische Konstanten: OLSZEWSKY; HAINLEN; LEBEAU. Molekulare Verbrennungswärme bei konst. Druck: 529,21 Cal. (THOMSEN, Thermochem. Untersuchungen 4, 52; Ph. Ch. 52, 343), 528,4 Cal. (BERTHELOT, MATIGNON, A. ch. [6] 30, 560). Entzündungstemperatur: DIXON, COWARD, Soc. 95, 519. Die Leuchtkraft ist 1½ mal so groß wie die des Äthans (P. FRANKLAND, Soc. 47, 239).

Über die Explosion mit Sauerstoff vgl. BONE, DRUGMAN, Soc. 89, 671. Propan, bei Gegenwart von Jod chloriert, gibt n-Propylchlorid, dann hauptsächlich Propylenchlorid, ferner $C_3H_5Cl_3$ (siedet bei 150—160°), $C_3H_4Cl_4$ (schmilzt bei 177—178°, siedet bei 200° bis 205°) und als Endprodukt $C_3H_2Cl_6$ (siedet bei 250°) (SCHORLEMMER, A. 150, 209; 152, 159).

Substitutionsprodukte des Propans.

1-Fluor-propan, Propylfluorid, Primäres Propylfluorid $C_3H_7F = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2F$. Gas. Wird bei —3° flüssig (MESLANS, B. 22 Ref., 268; A. ch. [7] 1, 363). Brennt mit leuchtender Flamme (SEUBERT, B. 18, 2647).

2-Fluor-propan, Isopropylfluorid, Sekundäres (sek.-)Propylfluorid $C_3H_7F = (CH_3)_2CHF$. Wird bei —11° flüssig (MESLANS, B. 22 Ref., 268; A. ch. [7] 1, 371).

1-Chlor-propan, α-Chlor-propan, Propylchlorid $C_3H_7Cl = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. B. Ist das erste Prod. der Chlorierung des Propans in Gegenwart von Jod (SCHORLEMMER, A. 150, 209; 152, 159). Aus Propyljodid und ClI oder $HgCl_2$ (LINNEMANN, A. 161, 37). Aus Normalpropylalkohol und HCl oder PCl_5 (PIERRE, PUCHOT, A. 163, 266), oder PCl_3 (WALKER JOHNSON, Soc. 87, 1592). Quantitativer Verlauf der letzteren Reaktion: W. J. Aus normalem Propylamin und NOCl in Toluollösung bei —15° bis —20° (SSOLONINA, C. 1898 II, 888). — *Darst.*: Durch Sättigen von Propylalkohol bei 0° mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure und darauffolgendes 6-stündiges Erhitzen der Flüssigkeit im Rohr auf 140° bis 150°; Ausbeute 85% (BOEDTKER, Bl. [3] 25, 844). Durch Einw. von Propylalkohol auf PCl_3 in Gegenwart von $ZnCl_2$; Ausbeute 94% (DEHN, DAVIS, Am. Soc. 29, 1329).

Kp_{760}: 46,4° (korr.) (LINNEMANN; PIERRE, PUCHOT); Kp_{744}: 44° (BRÜHL, A. 200, 179). D^0: 0,9156; $D^{19,8}$: 0,8918; D^{39}: 0,8671 (P., P.); D^{19}: 0,8959 (L.); $D^{17,6}$: 0,8915 (ZANDER, A. 214, 156); D^{20}_4: 0,8898 (BRÜHL, A. 200, 179); D^{46}_4: 0,8561 (R. SCHIFF, A. 220, 98). 100 g Wasser lösen bei 0° 0,376 g, bei 10° 0,323 g, bei 20° 0,272 g, bei 30° 0,277 g (REX, Ph. Ch. 55, 365). n_α^{20}: 1,38659; n_D^{20}: 1,38856; n_γ^{20}: 1,39747 (BRÜHL). Dampftension bei 0° 115,2 mm, bei 10° 183,9 mm, bei 20° 280,3 mm, bei 30° 414,4 mm (REX). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: R. SCHIFF, A. 223, 73. Oberflächenspannung, Binnendruck: WALDEN, Ph. Ch. 66, 388. Viscosität: THORPE, RODGER, Transact. Royal Soc. A 185, 484. Verbrennungswärme (des Dampfes) bei konst. Druck: 492,38 Cal. (THOMSEN, Ph. Ch. 52, 343; Thermochem. Untersuch. 4, 93). Ausdehnungskoeffizient: ZANDER, A. 214, 156. — Zerfällt beim Überleiten über gefällte, unterhalb Rotglut entwässerte Tonerde bei 250° in HCl und Propylen (SENDERENS, C. r. 146, 1213; Bl. [4] 3, 828); ebenso beim Destillieren durch ein mit Ätzkalk gefülltes, auf 500° erhitztes Rohr (NEF, A. 318, 19). Wird von $AlCl_3$, $AlBr_3$, AlI_3 in Propylen und HCl zerlegt (KERREZ, A. 231, 306). Chlor

in Gegenwart von $AlCl_3$ chloriert zu 1.2-Dichlor-propan (MOUNEYRAT, *A. ch.* [7] **20**, 522). Mit Chlorjod bei 200° entstehen CCl_4 und C_2Cl_6 (KRAFFT, MERZ, *B.* **8**, 1296). Beim Erhitzen mit Brom und Eisendraht entsteht 1.2-Dibrompropan (HERZFELDER, *B.* **26**, 1260). — Wirkung auf das Herz: ZOEPFFEL, *A. Pth.* **49**, 101.

Verbindung $C_3H_7Cl + 2H_2S + 23H_2O$ (DE FORCRAND, *A. ch.* [5] **28**, 34).

2-Chlor-propan, β-Chlor-propan, Isopropylchlorid $C_3H_7Cl = CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_3$. *B.* Aus Isopropylalkohol und Salzsäure (LINNEMANN, *A.* **136**, 41). Aus 2-Jodpropan und Sublimat (vgl. OPPENHEIM, *A.* **140**, 207). Aus Propylenchlorid und Jodwasserstoff (LINNEMANN, *A.* **161**, 63). Aus Isopropylamin und NOCl bei —15° bis —20° (SSOLONINA, *C.* **1898** II, 888). — Kp: 36,5° (korr.); D^{20}: 0,8588 (ZANDER, *A.* **214**, 157). 100 g Wasser lösen 0,440 g bei 0°, 0,362 g bei 10°, 0,305 g bei 20°, 0,304 g bei 30° (REX, *Ph. Ch.* **55**, 365). Dampftension bei 0° 191,7 mm, bei 10° 291,5 mm, bei 20° 435,5 mm, bei 30° 629,7 mm (REX, *Ph. Ch.* **55**, 358). Viscosität: PŘIBRAM, HANDL, *M.* **2**, 645; THORPE, RODGER, *Transact. Royal Soc. A* **185**, 485. Ausdehnungskoeffizient: ZANDER, *A.* **214**, 157. — Gibt mit Chlor im Sonnenlicht wesentlich Acetonchlorid $(CH_3)_2CCl_2$ neben wenig Propylenchlorid $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$; mit Chlorjod bei 120° entsteht aber nur Propylenchlorid (FRIEDEL, SILVA, *Z.* **1871**, 489). Beim Erhitzen mit Brom und Eisendraht bildet sich Propylenbromid (HERZFELDER, *B.* **26**, 1260).

1.1-Dichlor-propan, α.α-Dichlor-propan, Propylidenchlorid $C_3H_6Cl_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHCl_2$. *B.* Aus Propionaldehyd und PCl_5 (REBOUL, *A. ch.* [5] **14**, 458). — Kp: 85—87°. D^{10}: 1,143. — Gibt mit alkoholischem Kali $CH_3 \cdot CH:CHCl$ (REBOUL). Liefert mit $SbCl_5$ (und $CHCl_3$) 1.1.2-Trichlorpropan (HERZFELDER, *B.* **26**, 2434). Bei der Einw. von Alkalimetallammoniumverbindungen in flüssigem Ammoniak entsteht Propan neben anderen Produkten (CHABLAY, *C. r.* **142**, 94).

1.2-Dichlor-propan, α.β-Dichlor-propan, Propylendichlorid, Propylenchlorid $C_3H_6Cl_2 = CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Propylen und Chlor (CAHOURS, *A.* **76**, 283; REYNOLDS, *A.* **77**, 124). Beim Chlorieren von Propan (SCHORLEMMER, *A.* **150**, 214). Bei gelindem Erwärmen von 1- oder 2-Chlorpropan mit $SbCl_5$ (V. MEYER, MÜLLER, *J. pr.* [2] **46**, 176). Bei der Chlorierung von 1-Chlorpropan mit Chlor in Gegenwart von $AlCl_3$ (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] **21**, 618). Aus 2-Chlorpropan und ClI bei 100°; bei der Einw. von freiem Chlor auf 2-Chlorpropan entsteht daneben 2.2-Dichlorpropan $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CH_3$ (FRIEDEL, SILVA, *Bl.* [2] **16**, 3). Aus Allylchlorid C_3H_5Cl und konz. Chlorwasserstoffsäure bei 100° (REBOUL, *J.* **1873**, 321). — Flüssig; Kp: 96,8° (korr.); D^{14}: 1,1656 (LINNEMANN, *A.* **161**, 62). $Kp_{760,3}$: 97,5—98,5°; D_4^{97}: 1,0470 (R. SCHIFF, *B.* **19**, 563). — Wird von Natriumamalgam oder einem Gemenge von Zink und Essigsäure kaum verändert (L.). Beim Erhitzen mit 10 Vol. konz. Jodwasserstoffsäure auf 150° entsteht 2-Chlorpropan, beim Erhitzen mit 20 Vol. Wasser auf 210—220° Propionaldehyd und Aceton als Zersetzungsprodukte des zunächst gebildeten Propylenglykols (L., *A.* **161**, 63, 64). Letztere Verbindung entsteht beim Erhitzen von Propylenchlorid mit Wasser und PbO auf 150° (ELTEKOW, Ж. **10**, 210). Alkoholisches Kali erzeugt $CHCl:CH \cdot CH_3$, neben weniger $CH_2:CCl \cdot CH_3$ (CAHOURS, *J.* **1850**, 496). Mit trocknem Chlorjod erhält man $CH_3 \cdot CHCl \cdot CHCl_2$ und $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$ (FRIEDEL, SILVA, *C. r.* **74**, 805; *Z.* **1871**, 683). $SbCl_5$ erzeugt 1.1.2-Trichlorpropan (HERZFELDER, *B.* **26**, 1258, 2434), Chlor in Gegenwart von $AlCl_3$ 1.1.2- und 1.2.2-Trichlorpropan (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] **21**, 618).

1.3-Dichlor-propan, α.γ- (oder ω.ω'-)Dichlor-propan, Trimethylendichlorid, Trimethylenchlorid $C_3H_6Cl_2 = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ (REBOUL, *A. ch.* [5] **14**, 460). *B.* Durch Erhitzen von 1.3-Dibrompropan mit $HgCl_2$ (R.). Bei $1^1/_2$ tägigem Kochen von 1 Tl. 1.3-Dijodpropan mit Wasser und $1^1/_2$ Tln. AgCl (HERZFELDER, *B.* **26**, 2434). Durch Erhitzen von Trimethylenglykol $C_3H_6(OH)_2$ mit rauchender Salzsäure auf 100° (FREUND, *M.* **2**, 638). Beim Chlorieren von Trimethylen (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] **50**, 380). — Kp_{760}: 119° (R.); Kp: 125° (H.). D^{15}: 1,201 (R.); $D^{17,5}$: 1,1896 (F.). — Gibt mit alkoholischem Kali Allylchlorid C_3H_5Cl. $SbCl_5$ erzeugt bei 120° 1.1.3-Trichlorpropan (H.).

2.2-Dichlor-propan, β.β-Dichlor-propan, Isopropylidenchlorid, Acetonchlorid „Chloracetol" $C_3H_6Cl_2 = CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Aceton und PCl_5 (FRIEDEL, *J.* **1857**, 270; *A.* **112**, 236). Aus Isopropylchlorid und Chlor, neben Propylenchlorid (FRIEDEL, SILVA, *C. r.* **74**, 806; *Z.* **1871**, 489). Aus Allylen C_3H_4 und rauchender Salzsäure in der Kälte (REBOUL, *C. r.* **76**, 1270; *Z.* **1871**, 704; *J.* **1873**, 321). — *Darst.:* FRIEDEL, LADENBURG, *A.* **142**, 315. — Kp: 69,7° (korr.) (LINNEMANN, *A.* **161**, 67). D_{15}^{15}: 1.09657 (PERKIN, *Soc.* **45**, 529); D_4^{20}: 1,0925; n_D^{20}: 1,40932 (HELLE, Privatmitteilung). Verbrennungswärme (des Dampfes) bei konstantem Druck 453,88 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 343; vgl. *Thermochem. Untersuchungen* **4**, 107). Magnetische Rotation: PERKIN. — Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl und $CH_2:CCl \cdot CH_3$ und durch überschüssiges Kali in HCl und Allylen (FRIEDEL, *A.* **112**, 236; **134**, 264). Entwickelt mit Natrium bei 130—150° Propylen (FRIEDEL, LADEN-

BURG, *Bl.* [2] 8, 146). Gibt mit nascierendem Wasserstoff keinen Kohlenwasserstoff (LI.). Liefert beim Überleiten über reduziertes Ni in Gegenwart von überschüssigem Wasserstoff bei 180° ein Gemisch der beiden Chlorpropene $CH_3 \cdot CH:CHCl$ und $CH_3 \cdot CCl:CH_2$ (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 138, 408). Liefert bei der Einw. von Alkalimetallammoniumverbindungen in flüssigem Ammoniak Propan neben anderen Produkten (CHABLAY, *C. r.* 142, 94). Geht beim Erhitzen mit 8 Vol. H_2O auf 160—180° oder mit Jodwasserstoffsäure auf 130° in Aceton über (LI.). Wird von konzentrierter Schwefelsäure bei 130° zerstört (OPPENHEIM, *B.* 2, 213). Scheidet beim Kochen mit KCN in Alkohol KCl ab; das Produkt gibt aber, mit Kali gekocht, nur Allylen (CLAUS, *A.* 191, 50). Liefert beim Erhitzen mit Silberacetat (und Alkohol) Aceton und Essigsäureanhydrid (resp. Essigäther); mit einer alkoholischen Lösung von thiacetsaurem Natrium entstehen Thioaceton und andere Produkte (SPRING, *B.* 14, 758). Antimonpentachlorid erzeugt 1.2.2-Trichlorpropan (HERZFELDER, *B.* 26, 1259).

3-Fluor-1.2-dichlor-propan $C_3H_5Cl_2F = CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_2F$. *B.* Durch Zusammenbringen von Allylfluorid und Chlor (MESLANS, *A. ch.* [7] 1, 382). — Flüssig. Kp: 118° bis 119°. D^{18}: 1,327.

1.1.1-Trichlor-propan $C_3H_5Cl_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CCl_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in mit etwas Jod versetztes Dipropylsulfid (SPRING, LECRENIER, *Bl.* [2] 48, 625). — Flüssig. Kp: 145—150°. — Wird durch Erhitzen mit Ag_2O und Wasser in Propionsäure umgewandelt.

1.1.2-Trichlor-propan, α-Chlorpropylidenchlorid $C_3H_5Cl_3 = CH_3 \cdot CHCl \cdot CHCl_2$ (FRIEDEL, SILVA, *C. r.* 74, 805; *Z.* 1871, 683). *B.* Aus Propylidenchlorid (FRIEDEL, *Bl.* [2] 34, 129) oder Propylenchlorid und Chlor im Sonnenlichte. Aus Propylenchlorid und trocknem ClI bei 160°, neben Trichlorhydrin (F., S., *Z.* 1871, 683). Aus Propylchlorid, Propylenchlorid oder Propylidenchlorid mit flüssigem Chlor oder $SbCl_5$ (HERZFELDER, *B.* 26, 1258, 2434). Aus Propylenchlorid mit Chlor in Gegenwart von $AlCl_3$ (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] 21, 619). — Öl. Kp: 140° (F., S.), 132° (H.), 135—137° (M.). D^0: 1,402; D^{25}: 1,372 (F., S.); D^{16}: 1,353 (M.). — $SbCl_5$ erzeugt bei 155° ein Pentachlorpropan (H.).

1.1.3-Trichlor-propan, β-Chlorpropylidenchlorid $C_3H_5Cl_3 = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CHCl_2$. *B.* Aus Acrolein oder β-Chlorpropionaldehyd und PCl_5 (GEUTHER, *Z.* 1865, 29; ROMBURGH, *Bl.* [2] 37, 103). Beim Chlorieren von Trimethylen (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] 50, 381). — Kp: 146—148°; D^{15}: 1,362 (ROMBURGH, *Bl.* [2] 37, 100). — Zerfällt durch alkoholisches Kali in HCl, Allylidenchlorid $CH_2:CH \cdot CHCl_2$ und sehr wenig $CHCl:CH \cdot CH_2Cl$.

1.2.2-Trichlor-propan, Chlorisopropylidenchlorid, „Gechlortes Chloracetol" $C_3H_5Cl_3 = CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CH_2Cl$ (FRIEDEL, SILVA, *C. r.* 74, 805; *Z.* 1871, 682). *B.* Aus 2.2-Dichlorpropan und Chlor oder Chlorjod (F., S.). Man versetzt unter Kühlung 20 g $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CH_3$, gelöst in 60 g CS_2, mit 60 g $SbCl_5$ (HERZFELDER, *B.* 26, 1259). Man sättigt 2.2-Dichlorpropan mit Chlor und fügt einen Tropfen $SbCl_5$ hinzu (H., *B.* 26, 2435). Aus Propylenchlorid mit Chlor in Gegenwart von $AlCl_3$ (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] 21, 620). Aus Propylen und Chlor (BIELOHOUBEK, *B.* 9, 924). Aus 2-Chlorpropylen $CH_3 \cdot CCl:CH_2$ und Chlor bei 0° im Sonnenlichte (FRIEDEL, SILVA, *Z.* 1871, 535). Aus Chloraceton und PCl_5. — Kp: 123°. D^0: 1,350; D^{25}: 1,318. — Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl und zwei Isomere $C_3H_4Cl_2$ (F., S.). Antimonpentachlorid erzeugt bei 100° 1.2.2.3-Tetrachlorpropan (H.).

1.2.3-Trichlor-propan, Glycerin-trichlorhydrin, Trichlorhydrin $C_3H_5Cl_3 = CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Dichlorhydrin $C_3H_5(OH)Cl_2$ und PCl_5 (BERTHELOT, LUCA, *J.* 1857, 477). Aus Allyljodid und Chlor (OPPENHEIM, *A.* 133, 383). Aus Isopropyljodid und überschüssigem Chlor (LINNEMANN, *A.* 136, 48; vgl. BERTHELOT, *A.* 155, 108). Beim Chlorieren von Propan (SCHORLEMMER, *A.* 152, 159; BERTHELOT). Aus Propylenchlorid und trocknem ClI bei 160° (FRIEDEL, SILVA, *Z.* 1871, 683). — *Darst.*: 5 Vol. sirupdickes (auf 170° erhitztes) Glycerin und 4 Vol. Eisessig werden mit Salzsäuregas gesättigt, dann langsam bis 130° destilliert und der Rückstand (rohes Dichlorhydrin) mit Wasser und Soda gewaschen. Man trocknet ihn über $CaCl_2$ und gießt ihn langsam auf etwas mehr als 1 Mol.-Gew. PCl_5 (FITTIG, PFEFFER, *A.* 135, 359). Durch Einleiten von Chlor in käufliches Allylchlorid (HERZFELDER, *B.* 26, 2435).

Flüssig. Kp: 158° (CARIUS, *A.* 124, 223), 154—156° (H. *B.* 26, 1259). D^0: 1,41 (OPPENHEIM); D^{15}: 1,417 (LINNEMANN). Elektrokapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] 8, 322. — Geht beim Erhitzen mit 20 Tln. Wasser auf 160° in Glycerin über (Unterschied von allen übrigen Isomeren). Silbersalze und Natriumacetat wirken nicht ein. Natrium erzeugt Diallyl $(C_3H_5)_2$ (BERTHELOT, LUCA, *J.* 1857, 477). Mit alkoholischem Kali werden Äthylchlorallyläther $C_2H_5 \cdot O \cdot C_3H_4Cl$ und dann Äthylpropargyläther $C_2H_5 \cdot O \cdot C_3H_3$ gebildet (BAEYER, *A.* 138, 196). Mit festem Kali entsteht wesentlich α-Epidichlorhydrin $CH_2:CCl \cdot CH_2Cl$, neben etwas β-Epidichlorhydrin $CHCl:CH \cdot CH_2Cl$ (REBOUL, *A. ch.* [3] 60, 38; FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 323). Ebenso wirkt Triäthylamin; wendet man überschüssiges Triäthylamin an, so erhält man zwei isomere Salze $N(C_3H_4Cl)(C_2H_5)_3Cl$ (REBOUL, *Bl.* [2]

39, 522). Mit alkoholischem Ammoniak erhält man Dichlordiallylamin $(C_3H_4Cl)_2NH$ (ENGLER, *A.* **142**, 77). Alkoholisches KHS erzeugt Trithioglycerin $C_3H_5(SH)_3$ (C., *A.* **124**, 236). $SbCl_5$ erzeugt bei 190° 1.1.2.3-Tetrachlorpropan (HERZFELDER).

1.1.1.2-Tetrachlor-propan, Trichlorisopropylchlorid $C_3H_4Cl_4 = CH_3\cdot CHCl\cdot CCl_3$. *B.* Aus der Verbindung $(CH_3)(CCl_3)CH\cdot O\cdot PCl_2$ bei der Einw. von Chlor (HENRY, *C.* **1905** I, 1697; *R.* **24**, 333). — Farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. F: —65°. Kp_{760}: 152° bis 153°. D^{20}: 1,473. n: 1,4867.

1.1.2.2-Tetrachlor-propan $C_3H_4Cl_4 = CH_3\cdot CCl_2\cdot CHCl_2$. *B.* Aus Dichloraceton und PCl_5, neben wenig $C_3H_3Cl_5$ (BORSCHE, FITTIG, *A.* **133**, 114). Beim Einleiten von Chlor unter Kühlung in 1.2-Dichlorpropen-(1) (SZENIC, TAGGESELL, *B.* **28**, 2667). — Flüssig. Kp: 153°. D^{13}: 1,47. Mischbar mit Alkohol und Äther (S., T.). — Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak bei 140° oder beim Erwärmen mit alkoholischem Kali in HCl und $C_3H_3Cl_3$ (Kp: 115°). Natrium erzeugt Allylen C_3H_4 (B., F.).

1.1.2.3-Tetrachlor-propan $C_3H_4Cl_4 = CH_2Cl\cdot CHCl\cdot CHCl_2$. *B.* Aus β-Epidichlorhydrin $CHCl:CH\cdot CH_2Cl$ und Chlor (HARTENSTEIN, *J. pr.* [2] **7**, 313). Aus Allylidenchlorid $CH_2:CH\cdot CHCl_2$ und Chlor (ROMBURGH, *Bl.* [2] **36**, 553). Aus 1.2.3-Trichlorpropan und $SbCl_5$ bei 150—190° (HERZFELDER, *B.* **26**, 2435). Aus 1.1.2-Trichlorpropan durch Chlor in Gegenwart von $AlCl_3$ (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] **21**, 621). — Flüssig; $Kp_{756,6}$: 179—180°; D^{15}: 1,521 (R.); $D^{17,5}$: 1,503 (HARTENSTEIN).

1.2.2.3-Tetrachlor-propan $C_3H_4Cl_4 = CH_2Cl\cdot CCl_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus α-Epidichlorhydrin und Chlor (PFEFFER, FITTIG, *A.* **135**, 360). Aus 1.2.2-Trichlorpropan und $SbCl_5$ bei 100° (HERZFELDER, *B.* **26**, 2436). — Flüssig. Kp: 164°; D^{17}: 1,496 (F., P.). — Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl und $C_3H_3Cl_3$. Natrium erzeugt Allylen neben Propylen. Mit alkoholischem Ammoniak erhält man bei 120° die Base $(C_3H_3Cl_2)_2NH$.

Tetrachlor-propane $C_3H_4Cl_4$ mit unbestimmter Stellung der Chloratome:

1. Aus Acetaldehyd und Chlor; Nebenprodukt der Darstellung von Butyrchloral (PINNER, *B.* **10**, 1057). — Flüssig; Kp: 150°.

2. Aus Propan durch Chlorieren an der Sonne (SCHORLEMMER, *A.* **152**, 162). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). F: 177—178°. Riecht nach Campher. Verflüchtigt sich schnell an der Luft.

3. Aus Isopropyljodid und Chlor (BERTHELOT, *A.* **155**, 108). — Campherähnliche Krystalle. F: 145°; Kp: 180—190°.

4. Aus Propylenchlorid und Chlor (CAHOURS, *A.* **76**, 283). — Kp: 195—200°; D: 1,548.

5. Aus β-Chlorpropylen $CH_3\cdot CCl:CH_2$ und Chlor (BERTHELOT, *A.* **155**, 107). — Flüssig; Kp: 161—166°.

1.1.1.2.3-Pentachlor-propan $C_3H_3Cl_5 = CCl_3\cdot CHCl\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 3.3.3-Trichlorpropen-(1) und Chlor (VITORIA, *C.* **1905** I, 345; *R.* **24**, 282). Bei Einw. von $SbCl_5$ auf 1.1.1-Trichlor-2-brom-propan (HENRY, *C.* **1905** I, 1697; *R.* **24**, 342). — Farblose Nadeln aus heißem Alkohol. F: 179—180° (V.), 178° (H.). Sublimierbar (H.).

Pentachlor-propane $C_3H_3Cl_5$ mit unbestimmter Stellung der Chloratome:

1. Durch Chlorieren von zweifach-gechlortem Chloracetol $C_3H_4Cl_4$ (aus Dichloraceton und PCl_5) oder von daraus dargestelltem Trichlorpropylen $C_3H_3Cl_3$ (Kp: 115°) entsteht in Prismen krystallisierendes Pentachlorpropan (BORSCHE, FITTIG, *A.* **133**, 123).

2. Aus 1.1.2-Trichlorpropan und $SbCl_5$ bei 150—160° (HERZFELDER, *B.* **26**. 2436). Aus 1.1.2-Trichlorpropan und Cl_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] **21**, 623). — Kp: 190—195° (H.); Kp: 194—196° (M.). D^{16}: 1,614 (M.).

3. Aus (trichloracetonhaltigem?) Dichloraceton und PCl_5 (BORSCHE, FITTIG, *A.* **133**, 116). — Kp: 194°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl und $C_3H_2Cl_4$ (Kp: 165°).

4. Aus Propylenchlorid durch Behandlung mit Chlor (CAHOURS, *A.* **76**, 283). — Kp: 220—225°.

5. Aus mit Jod versetztem Dipropylsulfid durch Einleiten von Chlor (SPRING, LECRENIER, *Bl.* [2] **48**, 625). — Krystallinisch. Kp: 170°.

1.1.2.2.3.3-Hexachlor-propan $C_3H_2Cl_6 = CHCl_2\cdot CCl_2\cdot CHCl_2$. *B.* Aus symm. Tetrachloraceton und PCl_5 (LEVY, CURCHOD, *A.* **252**, 335). — Flüssig. Siedet bei 184—188° unter geringer Zersetzung.

Hexachlor-propan $C_3H_2Cl_6$ aus Propylenchlorid und Chlor (CAHOURS, *A.* **76**, 283). — Kp: 240—245°. D: 1,627.

Dasselbe (?) **Hexachlor-propan** entsteht beim Chlorieren von Propan an der Sonne (SCHORLEMMER, *A.* **152**, 162). — Flüssig. Siedet gegen 250°. Riecht nach Campher.

1.1.1.2.2.3.3-Heptachlor-propan $C_3HCl_7 = CHCl_2 \cdot CCl_2 \cdot CCl_3$. *B.* Man erhitzt Pentachloraceton mit dem gleichen Gewicht PCl_5 im Rohr auf 180° (6—8 Stunden) (Fritsch, *A.* **297**, 314). — Krystallinische, campherähnlich riechende Masse. F: 30°. Kp_{80}: 150° bis 151°; Kp: 247—248°.

Heptachlor-propan C_3HCl_7 aus Propylenchlorid und Chlor (Cahours, *A.* **76**, 283). — Kp: 260°. D: 1,731.

Oktachlor-propan, Perchlor-propan $C_3Cl_8 = CCl_3 \cdot CCl_2 \cdot CCl_3$. *B.* Aus Trichlorhydrin $C_3H_5Cl_3$ und überschüssigem ICl_3 bei 200°; ebenso aus Isobutylchlorid, neben CCl_4 (Krafft, Merz, *B.* **8**, 1296). — Blätterige Krystallmasse. F: 160°. Kp_{734}: 268—269°. In Weingeist, Äther, Ligroin ungemein löslich. Zerfällt beim Erhitzen für sich im Rohr auf 300°: $C_3Cl_8 = CCl_4 + C_2Cl_4$.

Cahours (*A.* **76**, 283) will aus Propylenchlorid und Chlor ein flüssiges Perchlorpropan dargestellt haben; Kp: 280°; spez. Gew.: 1,80.

1-Brom-propan, α-Brom-propan, n-Propylbromid, prim.-Propylbromid $C_3H_7Br = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Aus Normalpropylalkohol und HBr (Linnemann, *A.* **161**, 40). Aus n-Propylalkohol und PBr_3; quantitativer Verlauf dieser Reaktion: Walker, Johnson, *Soc.* **87**, 1592. Aus Trimethylen und Bromwasserstoff (Gustavson, *J. pr.* [2] **62**, 290). Beim Erhitzen von Isopropylbromid im Rohr auf 250° (Faworski, *A.* **354**, 327; *C.* **1908** I, 1041). — *Darst.* Aus Propylalkohol durch Einleiten von HBr und Erwärmen unter normalem Druck auf 85—90°, zuletzt auf 120° (Fourneer, *Bl.* [3] **35**, 622). Man destilliert langsam ein Gemisch aus 4 Mol.-Gew. wäßr. Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) und 1 Mol.-Gew. Propylalkohol. Ausbeute 84 % (Norris, *Am.* **38**, 640). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp: 70,82° (korr.) (Linnemann); Kp: 71° (korr.) (Zander, *A.* **214**, 159). D^0: 1,383; D^{16}: 1,3577 (L.); D_4^{20}: 1,3529 (Brühl, *A.* **203**, 13); D^{19}: 1,3536 (Zander, *A.* **214**, 159); D^{15}: 1,3640; $D^{65,5}$: 1,3012 (Perkin, *Soc.* **69**, 1173). 100 g Wasser lösen bei 0° 0,298 g, bei 10° 0,263 g, bei 20° 0,245 g, bei 30° 0,247 g (Rex, *Ph. Ch.* **55**, 365). n_α^{20}: 1,43142; n_D^{20}: 1,43414; n_γ^{20}: 1,44625 (Brühl). Brechungsvermögen: Eykman, *R.* **12**, 274. Dampftension bei 0° 41,6 mm, bei 10° 68,9 mm, bei 20° 110,8 mm, bei 30° 170,6 mm (Rex, *Ph. Ch.* **55**, 358). Viscosität: Thorpe, Rodger, *Transact. Royal Soc. A* **185**, 474. Verbrennungswärme (des Dampfes) bei konst. Druck: 499,29 Cal. (Thomsen, *Ph. Ch.* **52**, 343). Ausdehnungskoeffizient: Zander, *A.* **214**, 159. Magnetisches Drehungsvermögen: Perkin, *Soc.* **69**, 1237.

Zerfällt, dampfförmig durch ein auf 500° erhitztes, mit Bimsstein gefülltes Rohr geleitet, glatt in Propylen und Bromwasserstoff, die sich beim Abkühlen nicht wieder miteinander vereinigen (Nef, *A.* **318**, 19). Geht beim Kochen mit Aluminiumbromid in Isopropylbromid über, ebenso bei längerem Erhitzen auf 280° (Kekulé, Schrötter, *B.* **12**, 2279; Aronstein, *B.* **14**, 608). Die Umwandlung ist nach Aronstein (*R.* **1**, 134) niemals vollkommen. Nach Gustavson (Ж. **15**, 61; *B.* **16**, 958) genügt ein 5 Minuten langes Kochen von Propylbromid mit 10 % $AlBr_3$, um eine völlige Umwandlung in Isopropylbromid hervorzurufen. Allmählich erfolgt Isomerisation auch in der Kälte; zugleich entstehen HBr, Kohlenwasserstoffe und „Kohlenwasserstoffbromaluminium" mit 70—71 % Bromgehalt (G., *J. pr.* [2] **34**, 172). Die Verbindung $[AlBr_3 + C_2H_4]_x$ (s. Syst. No. 11, hinter Äthylen) bewirkt in der Kälte eine Umwandlung in Isopropylbromid, nicht aber die Verbindungen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie $AlBr_3 + 3C_6H_6$ (G.). — Beim Überleiten mit überschüssigem Wasserstoff über reduziertes Nickel erfolgt nicht Bildung von Propan, sondern von 270° an Spaltung in Propylen und HBr (Sabatier, Mailhe, *C. r.* **138**, 408). — Gibt mit Brom Propylenbromid $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. Nach Gustavson (*J. pr.* [2] **62**, 290) erfolgt die Einw. von Brom sehr träge. Über die Umwandlung in Dibrom-, Tribrom- und Tetrabrom-propane mittels Broms und $AlBr_3$ vgl. Mouneyrat, *C. r.* **127**, 273. — Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali entsteht neben Propylen als Hauptprodukt Propyl-äthyl-äther (Nef, *A.* **319**, 132).

Verbindung $C_3H_7Br + 2H_2S + 23H_2O$ (de Forcrand, *A. ch.* [5] **28**, 35).

2-Brom-propan, β-Brom-propan, Isopropylbromid, sek.-Propylbromid $C_3H_7Br = (CH_3)_2CHBr$. *B.* Aus Isopropylalkohol und Bromwasserstoffgas bei 150° (Linnemann, *A.* **136**, 41). Unter verschiedenen Bedingungen aus Normalpropylbromid durch $AlBr_3$ (Kekulé, Schrötter, *B.* **12**, 2279; Gustavson, Ж. **15**, 61; *B.* **16**, 958; Aronstein, *B.* **14**, 608; *R.* **1**, 134). Aus Propylenbromid und HI bei 150° (Linnemann, *A.* **161**, 57). — *Darst.* Man tröpfelt (1½ At.-Gew.) Brom in (1 Mol.-Gew.) abgekühltes Isopropyljodid (R. Meyer, *J. pr.* [2] **34**, 105). Aus Isopropylalkohol und HBr beim Erwärmen unter normalem Druck (Fourneer, *Bl.* [3] **35**, 622). Man destilliert langsam ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Isopropylalkohol und 3 Mol.-Gew. wäßr. Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) (Norris, *Am.* **38**, 640).

Kp_{740}: 59—59,5° (BRÜHL, *A.* 203, 13); Kp: 60° (korr.) (ZANDER, *A.* 214, 160). D^0: 1,3583 (PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 646); D^{19}: 1,3190 (Z.); D_4^{20}: 1,3097 (BR.). 100 g Wasser lösen bei 0° 0,418 g, bei 10° 0,365 g, bei 20° 0,318 g, bei 30° 0,318 g (REX, *Ph. Ch.* 55, 365). Dampftension bei 0° 69,1 mm, bei 10° 111,4 mm, bei 20° 175,4 mm, bei 30° 264,2 mm (REX, *Ph. Ch.* 55, 358). n_α^{20}: 1,42230; n_D^{20}: 1,42508; n_γ^{20}: 1,43709 (BRÜHL). Viscosität: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 646; THORPE, RODGER, *Transact. Royal Soc. A* 185, 475. Ausdehnungskoeffizient: ZANDER, *A.* 214, 160. — Geht beim Erhitzen auf 250° im Rohr teilweise in n-Propyljodid über (FAWORSKI, *A.* 354, 327; *C.* 1908 I, 1041). Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali entsteht neben Isopropyl-äthyl-äther als Hauptprodukt Propylen (NEF, *A.* 319, 132). Chlor wirkt in der Kälte nicht auf Isopropylbromid ein (V. MEYER, MÜLLER, *B.* 24, 4250). Bromierung: LINNEMANN, *A.* 136, 51, 61.

1-Chlor-1-brom-propan, Propylidenchlorobromid $C_3H_6ClBr = CH_3\cdot CH_2\cdot CHClBr$. *B.* Aus $CH_3\cdot CH:CHCl$ und rauchender Bromwasserstoffsäure in der Kälte (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 484). — Kp: 110—112°. Spez. Gew.: 1,59 bei 20°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HBr und C_3H_5Cl.

2-Chlor-1-brom-propan $C_3H_6ClBr = CH_3\cdot CHCl\cdot CH_2Br$. *B.* Durch Kochen von Propylenbromid mit $HgCl_2$ (FRIEDEL, SILVA, *Bl.* [2] 17, 532). Bei Absorption von Propylen durch Chlorbrom in Salzsäure, neben 1-Chlor-2-brom-propan (SIMPSON, *Bl.* [2] 31, 410; MICHAEL, *J. pr.* [2] 60, 448); Feststellung des Verhältnisses der entstehenden Isomeren: M. — Kp: ca. 120°. D^0: 1,585; D^{16}: 1,475. — Zerfällt mit alkoholischem Kali in HBr und C_3H_5Cl.

3-Chlor-1-brom-propan, Trimethylenchlorobromid, γ-Chlorpropylbromid $C_3H_6ClBr = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Aus $CH_2Br\cdot CH_2\cdot CH_2Br$ und $HgCl_2$ oder aus Allylchlorid und rauchender Bromwasserstoffsäure bei 100°, neben sehr wenig $CH_2Cl\cdot CHBr\cdot CH_3$ (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 487). — *Darst.* Man sättigt Allylchlorid im Sonnenlicht bei einer Außentemp. von 20—22° mit HBr-Gas (BRUYLANTS, *C.* 1909 I, 1860; *R.* 28, 244). — Kp_{760}: 140—142°. D^0: 1,63. Mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat entsteht Äthyl-γ-chlorpropyl-äther $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$ (PERKIN, *B.* 27, 216). Beim Kochen mit alkoh. Kali entsteht Äthylallyläther. Liefert mit alkoh. KCN γ-Chlorbutyronitril.

1-Chlor-2-brom-propan $C_3H_6ClBr = CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2Cl$. *B.* Entsteht in kleiner Menge aus Allylchlorid und rauchender Bromwasserstoffsäure neben 3-Chlor-1-brom-propan (s. oben) (REBOUL). Bei der Absorption von Propylen durch Chlorbrom in Salzsäure, neben 2-Chlor-1-brom-propan (s. oben) (SIMPSON, *Bl.* [2] 31, 410; MICHAEL, *J. pr.* [2] 60, 448). — Kp: ca. 120°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl und β-Brompropylen C_3H_5Br.

2-Chlor-2-brom-propan, „Chlorbromacetol" $C_3H_6ClBr = CH_3\cdot CClBr\cdot CH_3$. *B.* Aus $CH_3\cdot CCl:CH_2$ und konzentrierter Bromwasserstoffsäure in der Kälte (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 482). — Kp_{745}: 93—95,5°. D^{21}: 1,474. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HBr, β-C_3H_5Cl und schließlich Allylen.

1.2-Dichlor-1-brom-propan $C_3H_5Cl_2Br = CH_3\cdot CHCl\cdot CHBrCl$ (?). *B.* Aus (α-?) Brompropylen und Chlor (LINNEMANN, *A.* 138, 123). — Kp: 156—160°.

2.3-Dichlor-1-brom-propan $C_3H_5Cl_2Br = CH_2Cl\cdot CHCl\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Chlorbromhydrin $CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2Br$ und PCl_5 (HENRY, *B.* 4, 702). — Ähnelt dem isomeren 1.3-Dichlor-2-brom-propan.

1.3-Dichlor-2-brom-propan $C_3H_5Cl_2Br = CH_2Cl\cdot CHBr\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Dichlorhydrin und PBr_5 (BERTHELOT, LUCA, *J.* 1857, 477). — Kp: 176°.

Dichlorbrompropan, Allyldichlorobromid $C_3H_5Cl_2Br$. *B.* Aus Allylbromid und Chlorbrom bei 100° (SIMPSON, *Bl.* [2] 31, 410). — Kp: 180—187°.

1.1.1-Trichlor-2-brom-propan, Trichlorisopropylbromid $C_3H_4Cl_3Br = CCl_3\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus der Verbindung $(CH_3)(CCl_3)CH\cdot O\cdot PCl_2$ und Brom (HENRY, *C.* 1905 I, 1697; *R.* 24, 334). — Farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp_{760}: 171—172° (korr.). D^{20}: 1,775.

1.1-Dibrom-propan, Propylidenbromid $C_3H_6Br_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CHBr_2$. *B.* Aus $CH_3\cdot CH:CHBr$ und konzentrierter Bromwasserstoffsäure in der Kälte, neben Propylenbromid (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 467). Propionaldehyd und PBr_5 geben nur Spuren von Propylidenbromid. — Kp: etwa 130°.

1.2-Dibrom-propan, Propylendibromid, Propylenbromid $C_3H_6Br_2 = CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Propylen und Brom (REYNOLDS, *A.* 77, 120; CAHOURS, *J.* 1850, 496; WURTZ, *A.* 104, 244). Aus Isopropylbromid (LINNEMANN, *A.* 136, 51) oder Propylbromid (LINNEMANN, *A.* 161, 41) und Brom, namentlich in Gegenwart von Eisendraht bei gelinder Wärme (V. MEYER, MÜLLER, *B.* 24, 4250; *J. pr.* [2] 46, 171, 172). Aus n-Propylalkohol durch Einw. eines Gemisches von konz. Schwefelsäure und konz. Bromwasserstoffsäure

neben Mono- und Tribrom-propan (NIEMILOVICZ, *M.* 10, 822). Aus Propylchlorid oder Isopropylchlorid mit Brom und Eisendraht bei 100° (HERZFELDER, *B.* 26, 1260). Aus Trimethylen und Brom, besonders in Gegenwart von Aluminiumbromid (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] 62, 292). Aus Trimethylenbromid durch Erhitzen im Rohr auf 240—250° (FAWORSKI, *A.* 354, 362; *C.* 1908 I, 1041). Beim Erhitzen von 2.2-Dibrompropan im Rohr auf 220° bis 230° (F.). Aus Allylbromid $CH_2:CH\cdot CH_2Br$ und konzentrierter Bromwasserstoffsäure bei 100°, neben Trimethylenbromid (GEROMONT, *A.* 158, 370). — *Darst.* Aus Propylalkohol, H_2SO_4 und HBr (s. oben). Man läßt unter langsamem Erwärmen auf 45—50° eine Lösung von 50 g wasserfreiem $AlBr_3$ in 100 g trocknem Brom langsam zu einer Mischung von 246 g Propylbromid und 220 g Brom zufließen und erhält bei dieser Temperatur, bis die Bromdämpfe verschwunden sind (MOUNEYRAT, *C. r.* 127, 274). Durch Einw. von Brom auf Propylbromid in Gegenwart von $AlCl_3$ (BODROUX, *Bl.* [3] 25, 241 Anm.).

Kp: 141,6° (korr. und reduziert); D^{17}: 1,9463 (LINNEMANN, *A.* 161, 42). Kp: 141,5° bis 141,9° (korr.); D^{18}: 1,9307 (ZANDER, *A.* 214, 175). D_4^{20}: 1,93326; Dispersion, Dampfspannungskurve: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* 26, 626, 646. Viscosität: THORPE, RODGER, *Transact. Royal Soc. A* 185, 480. Ausdehnungskoeffizient: ZANDER, *A.* 214, 175.

Geht beim Erhitzen teilweise in Trimethylenbromid und Bromacetol über (FAWORSKI, *A.* 354, 358; *C.* 1908 I, 1041). Entwickelt mit Zink und Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht stürmisch Propylen (LINNEMANN, *A.* 161, 42, 56; vgl. auch *B.* 10, 1113). Auch mit Zink und Alkohol entsteht schon bei 20° Propylen (BERTHELOT, *C. r.* 129, 489). Wird rascher als Äthylenbromid durch Zink entbromt (MICHAEL, *B.* 34, 4217). Geschwindigkeit der Reaktion mit Zinkstaub: PETRENKO-KRITSCHENKO, KONSCHIN, *A.* 342, 57; *C.* 1906 I, 737. Auch die Einw. von Natriumamalgam in Alkohol führt zu Propylen (LINNEMANN, *A.* 161, 56). Liefert bei der Einw. von Alkalimetallammoniumverbindungen in flüssigem Ammoniak Propylen neben anderen Produkten (CHABLAY, *C. r.* 142, 94). Beim Erhitzen mit 4 Vol. konzentrierter Jodwasserstoffsäure auf 150° entsteht Isopropylbromid (LINNEMANN, *A.* 161, 57). Zerfällt bei anhaltendem Kochen mit 36 Tln. Wasser in HBr, Propylenglykol und wenig Aceton (NIEDERIST, *A.* 196, 358). Beim Erhitzen mit 15—20 Vol. Wasser und Bleioxyd auf 140—150° werden Aceton, Propionaldehyd und Propylenglykol gebildet (ELTEKOW, Ж. 10, 212). Wird durch Wasser und Ag_2O übergeführt in Propylenglykol (Hauptprodukt) und ein Gemisch von viel Aceton mit wenig Propionaldehyd (MICHAEL, *J. pr.* [2] 60, 417; vgl. jedoch BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 15, 1497). Bei der Einw. von alkoholischem Kali entstehen zwei isomere Brompropylene C_3H_5Br und mit überschüssigem Kali Allylen C_3H_4 (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 472; MARKOWNIKOW, *A.* 118, 332). Reaktion mit alkoh. Na_2S: HUSEMANN, *A.* 126, 296. Bei der Einw. von Trimethylamin in Alkohol bei 100° entstehen α-Brompropylen $CH_3\cdot CH:CHBr$, Dimethylaminhydrobromid und Propenyltrimethylammoniumbromid neben anderen Produkten (E. SCHMIDT, KLEINE, *A.* 337, 86).

1.3-Dibrom-propan, α.γ-Dibrom-propan, ω.ω'-Dibrom-propan, Trimethylendibromid, Trimethylenbromid $C_3H_6Br_2 = CH_2Br\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Allylbromid und rauchender Bromwasserstoffsäure bei 100° (GEROMONT, *A.* 158, 370). Aus Trimethylenglykol mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei 100° (FREUND, *M.* 2, 639). Sehr glatt aus Trimethylen und Brom im Sonnenlicht (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] 62, 294). Aus Propylenbromid beim Erhitzen im Rohr auf 240—250° (FAWORSKI, *A.* 354, 358; *C.* 1908 I, 1041). Aus (rohem) Brompropyl-phenyl-äther beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr (v. BRAUN, *B.* 42, 2042). — *Darst.* Man sättigt trocknes Allylbromid bei —16° bis —19° mit trocknem Bromwasserstoffgas, läßt im Dunkeln bei 35—40° stehen und wiederholt die Sättigung so oft, bis kein HBr mehr absorbiert wird (ERLENMEYER, *A.* 197, 180). [Ganz trocknes Bromwasserstoffgas verbindet sich nicht mit Allylbromid (ROTH, *B.* 14, 1351)]. Man sättigt Allylbromid im Sonnenlicht mit HBr-Gas bei einer Außentemperatur von nicht über 30—35° (BRUYLANTS, *C.* 1909 I, 1860; *R.* 28, 246). — Reinigung: Zur Befreiung von Propylenbromid behandelt man fraktioniert mit Zinkstaub in Alkohol; das Propylenbromid wird hierbei viel leichter angegriffen als das Trimethylenbromid (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] 59, 303; vgl. jedoch WOLKOW, MENSCHUTKIN, *C.* 1900 II, 43).

Flüssig. Kp: 165° (korr.); $D^{16,7}$: 1,9736; Ausdehnungskoeffizient: ZANDER, *A.* 214, 176; vgl. REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 472. Kp_{731}: 164,5—165,5° (korr.); $D_4^{17,4}$: 1,9228 (FREUND). Kp_{765}: 165,25°; D_0^0: 2,017; $D_0^{17,5}$: 1,987 (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] 59, 305). Brechungsvermögen: EYKMAN, *R.* 12, 273; 14, 189. Dispersion, Dampfspannungskurve: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* 26, 626, 646.

Geht beim Erhitzen teilweise in Propylenbromid über; daneben entstehen Monobrompropane und Tribrompropan (FAWORSKI, *A.* 354, 362; *C.* 1908 I, 1041). Wandelt sich bei mehrstündigem Stehen mit (10%) $AlBr_3$ in Propylenbromid um (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] 36, 303). [Propylenbromid erleidet, selbst bei 120°, keine Umlagerung durch $AlBr_3$.]

— Natrium entwickelt bei 220° Trimethylen (vgl. Wolkow, Menschutkin, *C.* 1900 II, 43). Liefert bei der Einw. von Alkalimetallammoniumverbindungen in flüssigem Ammoniak pro Mol. $^1/_2$ Mol. Trimethylen (Chablay, *C. r.* 142, 94). Gibt mit Zinkstaub und 50%iger Essigsäure auf dem Wasserbade Trimethylen (Zelinsky, Schlesinger, *B.* 41, 2429; *C.* 1908 II, 1859). Reines Trimethylenbromid gibt nach Gustavson (*C. r.* 128, 437) beim Zersetzen mit Zinkstaub und Alkohol reines propylenfreies Trimethylen; nach Wolkow, Menschutkin (Ж. 30, 559; *B.* 31, 3070; *C.* 1900 II, 42) entstehen außerdem stets Propylen und Propan; Berthelot (*C. r.* 129, 489) beobachtete als Produkt der Reaktion bei 60—70° neben Trimethylen ebenfalls Propylen. Zinkstaub und Wasser erzeugen Trimethylen und Propan (Wolkow, Menschutkin, *C.* 1900 II, 42). Geschwindigkeit der Reaktion mit Zinkstaub: Petrenko-Kritschenko, Konschin, *A.* 342, 57; *C.* 1906 I, 737. — Trimethylenbromid liefert mit Wasser bei ca. 150° Trimethylenglykol, Propionaldehyd und Aceton bezw. deren Kondensationsprodukte (Rix, *M.* 25, 268). Geht beim Erwärmen mit Ag_2O und Wasser (Beilstein, Wiegand, *B.* 15, 1497) oder beim Kochen mit (35 Tln.) Wasser (Niederist, *M.* 3, 839) fast glatt in Trimethylenglykol $C_3H_6(OH)_2$ über. — Beim Behandeln mit alkoholischem Kali entstehen Allylbromid und Äthylallyläther (Gromont, *A.* 158, 371). Liefert mit alkoholischem Ammoniak schon in der Kälte Trimethylendiamin $C_3H_6(NH_2)_2$ (E. Fischer, Koch, *B.* 17, 1799). Reaktion mit alkoh. Na_2S: Mansfeld, *B.* 19, 698. — Liefert bei der Einw. von Mg in Äther Trimethylen, Propylen und wenig einer organischen Mg-Verbindung (Bodroux, *C. r.* 136, 1139), die bei Einw. von CO_2 Korksäure gibt (Zelinsky, Gutt, *B.* 40, 3049). — Einw. auf aromatische Amine: Scholtz, *B.* 32, 2251.

Trimethylensiliciumdichlorid $C_3H_6Cl_2Si = CH_2<^{CH_2}_{CH_2}>SiCl_2$ (?). *B.* Beim Erhitzen einer ätherischen Lösung von 1 Mol.-Gew. Siliciumtetrachlorid und 1 Mol.-Gew. 1.3-Dibrompropan mit 2 Mol.-Gew. Natrium und etwas Essigäther (Hart, *J.* 1889, 1943). — Dickes, dunkelbraunes Öl. Geht an der Luft in festes, unlösliches Trimethylensiliciumoxyd C_3H_6SiO über.

2.2-Dibrom-propan, „Bromacetol" $C_3H_6Br_2 = CH_3\cdot CBr_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Aceton und PBr_5 (Linnemann, *A.* 138, 125) oder PCl_3Br_2 (Friedel, Ladenburg, *Z.* 1868, 48). Aus Allylen und höchst konzentrierter Bromwasserstoffsäure oder aus 2-Brompropylen $CH_3\cdot CBr:CH_2$ und HBr (Reboul, *A. ch.* [5] 14, 465, 479). Aus Propylenbromid beim Erhitzen im Rohr auf 240—250° (Faworski, *A.* 354, 358; *C.* 1908 I, 1041). — Kp_{740}: 114—114,5°; D^0: 1,8149; D^{20}: 1,7825 (Fr., L.); D^{10}: 1,875 (R.). — Geht beim Erhitzen zum Teil in Propylenbromid über (Faworski, *A.* 354, 362). Wird von alkoholischem Kali viel langsamer zersetzt als Propylenbromid; zerfällt mit alkoholischem Kali oder mit alkoholischem Kaliumacetat in HBr und β-Brompropylen (R.). Beim Erhitzen mit Wasser auf 160° entsteht Aceton. Mit Zink und Essigsäure wird Propan gebildet (Linnemann, *A.* 161, 67).

3-Fluor-1.2-dibrom-propan $C_3H_5Br_2F = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2F$. *B.* Aus Allylfluorid und Brom (Meslans, *A. ch.* [7] 1, 385). — Flüssig. Kp: 158—159°. D^{18}: 2,09.

1-Chlor-1.2-dibrom-propan, α-Chlorpropylenbromid $C_3H_5ClBr_2 = CH_3\cdot CHBr\cdot CHClBr$. *B.* Aus $CHCl:CH\cdot CH_3$ und Brom (Reboul, *Bl.* [2] 26, 278). — Kp: 177° bis 177,5° (korr.).

2-Chlor-1.2-dibrom-propan, β-Chlorpropylenbromid $C_3H_5ClBr_2 = CH_3\cdot CClBr\cdot CH_2Br$. *B.* Aus $CH_2:CCl\cdot CH_3$ und Brom (Friedel, Silva, *Bl.* [2] 17, 533; Reboul, *Bl.* [2] 26, 278). — Kp: 169—170°; spez. Gew.: 2,064 bei 0° (Friedel, *A.* 112, 237). — Gibt mit alkoholischem Kaliumacetat erst C_3H_4ClBr und dann Äthylpropargyläther (Oppenheim, *A. Spl.* 6, 372).

3-Chlor-1.2-dibrom-propan, γ-Chlorpropylenbromid $C_3H_5ClBr_2 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus $CH_2:CH\cdot CH_2Cl$ und Brom (Oppenheim, *A. Spl.* 6, 373). Aus Epichlorhydrin C_3H_5ClO und PBr_5 (Reboul, *A. Spl.* 1, 230) oder PCl_3Br_2 (Darmstädter, *A.* 152, 320). — Kp: 195° (O.), 195—200° (D.), 202—203° (R.). D^0: 2,085 (R.); D^{15}: 2,004 (D.). — Zerfällt mit festem Kali in HBr und $CH_2:CBr\cdot CH_2Cl$. Mit alkoholischem Kali wird Äthylpropargyläther gebildet.

2-Chlor-1.3-dibrom-propan, 2-Chlor-1.3-dibromhydrin $C_3H_5ClBr_2 = CH_2Br\cdot CHCl\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Dibromhydrin und PCl_5 (Berthelot, Luca, *J.* 1857, 476). — Kp: 200°. — Beim Erhitzen der alkoholischen Lösung mit Zinkstaub entstehen Propylen und Allylchlorid (Gustavson, *J. pr.* [2] 46, 157).

Chlordibrompropan $C_3H_5ClBr_2 = CH_2Br\cdot CHCl\cdot CH_2Br$ oder $CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2Cl$ oder Gemisch beider Isomeren. *B.* Aus Allylbromid und Chlorbrom in der Kälte (Simpson, *Bl.* [2] 31, 410). — Kp: 197—199°.

1.1-Dichlor-1.2-dibrom-propan $C_3H_4Cl_2Br_2 = CH_3\cdot CHBr\cdot CCl_2Br$. *B.* Aus 1.1-Dichlorpropen-(1) $CH_3\cdot CH:CCl_2$ durch Brom (Pinner, *A.* 179, 44; vgl. dazu *B.* 8, 1562).

— Öl. Kp: 188°. — Durch alkoholisches Kali entsteht die Verbindung $C_3H_3Cl_2Br$ (Kp: 143°), daraus durch Brom das Bromid $C_3H_3Cl_2Br_3$ (F: 207°).

1.2-Dichlor-1.2-dibrom-propan $C_3H_4Cl_2Br_2 = CH_3\cdot CClBr\cdot CHClBr$. *B.* Aus Allylendichlorid und Brom (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 322). — Kp: 190°.

1.3-Dichlor-1.2-dibrom-propan, „β-Epidichlorhydrinbromid“ $C_3H_4Cl_2Br_2 = CH_2Cl\cdot CHBr\cdot CHClBr$. *B.* Aus β-Epidichlorhydrin $CH_2Cl\cdot CH:CHCl$ und Brom (REBOUL, *A. Spl.* 1, 231; FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 324; HARTENSTEIN, *J. pr.* [2] 7, 313). — Kp: 220° bis 221°; D^{13}: 2,10 (R.). Kp: 220—225°; D^0: 2,190; D^{25}: 2,147 (F., S.). Kp: 212°; D^{24}: 2,083 (H.).

2.3-Dichlor-1.2-dibrom-propan, „α-Epidichlorhydrinbromid“ $C_3H_4Cl_2Br_2 = CH_2Cl\cdot CClBr\cdot CH_2Br$. *B.* Aus α-Epidichlorhydrin $CH_2Cl\cdot CCl:CH_2$ und Brom (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 323). — Kp: 205°. Spez. Gew.: 2,161 bei 0°, 2,112 bei 25°.

2.2-Dichlor-1.3-dibrom-propan $C_3H_4Cl_2Br_2 = CH_2Br\cdot CCl_2\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Dichlortrimethylen und Brom an der Sonne (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] 42, 498). — Flüssig. Kp: 203—207° (korr.).

3.3.3-Trichlor-1.2-dibrom-propan $C_3H_3Cl_3Br_2 = CCl_3\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. *B.* Aus 3.3.3-Trichlor-propen-(1) und Brom (VITORIA, *C.* 1905 I, 345; *R.* 24, 282). — Krystalle (aus heißem Alkohol). F: 210°.

1.1.2-Tribrom-propan $C_3H_5Br_3 = CH_3\cdot CHBr\cdot CHBr_2$. *B.* Aus $CHBr:CH\cdot CH_3$ und Brom (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 481; WISLICENUS, LANGBEIN, *A.* 248, 325). Aus Propylenbromid und Brom (?) (WURTZ, *A.* 104, 246). Durch Einw. von in Brom gelöstem $AlBr_3$ auf Propylenbromid bei 20—25°, neben etwas 1.2.3-Tribrom- und 1.1.2.3-Tetrabrom-propan (MOUNEYRAT, *C. r.* 127, 274). — Kp_{30}: 100—103°; Kp_{760}: 200—201° (unter Abspaltung von etwas HBr) (M.). D^{16}: 2,356. — Liefert in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub $CHBr:CH\cdot CH_3$.

1.2.2-Tribrom-propan, „gebromtes Bromacetol“ $C_3H_5Br_3 = CH_3\cdot CBr_2\cdot CH_2Br$. *B.* Aus $CH_2:CBr\cdot CH_3$ und Brom (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 476). — Kp: 190—191° (korr.). Spez. Gew.: 2,349 bei 8°, 2,33 bei 12°.

1.2.3-Tribrom-propan, α.β.γ-Tribrom-propan, Glycerintribromhydrin, Tribromhydrin, Allyltribromid $C_3H_5Br_3 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Epibromhydrin oder Dibromhydrin und PBr_5 (BERTHELOT, LUCA, *A.* 101, 76; vgl. HENRY, *A.* 154, 369). Aus Glycerintriacetat mit HBr-gesättigtem Eisessig bei 150° (PERKIN, SIMONSEN, *Soc.* 87, 859). Aus Allyljodid $CH_2:CH\cdot CH_2I$ und Brom (WURTZ, *A.* 104, 247). Aus Isopropylbromid und Brom bei 150° (LINNEMANN, *A.* 136, 63). Beim Erwärmen von Propylenbromid, Trimethylenbromid oder Propylbromid mit Brom und Eisendraht auf 100° (KRONSTEIN, *B.* 24, 4245). In kleiner Menge bei der Einw. von in Brom gelöstem $AlBr_3$ auf 1.2-Dibrompropan neben viel 1.1.2-Tribrompropan und etwas 1.1.2.3-Tetrabrompropan (MOUNEYRAT, *C. r.* 127, 274). — *Darst.* Aus Allylbromid (TOLLENS, *A.* 156, 168) (100 g) und Brom (44 ccm), beides im gleichen Volum Chloroform gelöst, unterhalb —5° (P., S., *Soc.* 87, 859). — Erstarrt in der Kälte zu Prismen, die bei 16—17° schmelzen. Kp: 219—221° (HENRY); Kp_{20}: 115—120°; Kp_{760}: 218—222° (MOUNEYRAT); Kp_{736}: 217—219° (P., S.). D^{23}: 2,436 (WURTZ); D^7: 2,4277 (GLADSTONE, *Soc.* 59, 293). n_D^7: 1,5912 (G., *Soc.* 59, 293). Molekularrefraktion und -dispersion: G., *Soc.* 59, 295.

Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Alkohol (von 80%) entweicht Propylen (LESPIEAU, *Bl.* [3] 7, 260) neben etwas Allylbromid (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] 46, 159). Durch Natrium wird wenig Diallyl gebildet (BERTHELOT, LUCA, *J.* 1857, 475); läßt man Natrium auf eine ätherische Lösung von Tribromhydrin einwirken, so entsteht α-Epidibromhydrin $C_3H_4Br_2$ (TOLLENS, *A.* 156, 168). Festes Kali erzeugt zwei isomere Dibrompropylene $C_3H_4Br_2$ (HENRY, *A.* 154, 371). Alkoholisches Kali liefert Äthylpropargyläther $C_3H_3\cdot O\cdot C_2H_5$ (LIEBERMANN, *A.* 135, 280). Mit alkoholischem Ammoniak entsteht zuerst Dibromdiallylamin $(C_3H_4Br)_2NH$ und dann Pikolin (BAEYER, *A.* 155, 290). Beim Behandeln mit Silberacetat entsteht Triacetin $C_3H_5(C_2H_3O_2)_3$ (WURTZ, *A.* 102, 340). Bei der Einw. auf Trimethylamin in Alkohol bei 100° entsteht Bromallyltrimethylammoniumbromid $CHBr:CH\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3Br$ oder $CH_2:CBr\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3Br$ (E. SCHMIDT, HARTMANN, *A.* 337, 114). Gibt mit Natriummalonester in Alkohol den Bromallylmalonsäurediäthylester $CH_2:CBr\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ und den Dibromdiallylmalonsäurediäthylester $(CH_2:CBr\cdot CH_2)_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (PERKIN, SIMONSEN, *Soc.* 91, 821, 842). Gibt mit Natriumacetessigester in Alkohol den Bromallylacetessigsäureäthylester $CH_2:CBr\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ und den Dibromdiallylacetessigsäureäthylester $(CH_2:CBr\cdot CH_2)_2C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (GARDNER, PERKIN, *Soc.* 91, 894).

3-Chlor-1.2.2-tribrom-propan $C_3H_4ClBr_3 = CH_2Br\cdot CBr_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus $CH_2:CBr\cdot CH_2Cl$ und Brom (REBOUL, *A. Spl.* 1, 231). — Kp: 238°. Spez. Gew.: 2,39 bei 14°.

1.1.2.2-Tetrabrom-propan, Allylentetrabromid $C_3H_4Br_4 = CH_3\cdot CBr_2\cdot CHBr_2$. *B.* Aus Allylen und Brom (Oppenheim, *A.* **132**, 124). — Flüssig. Siedet bei 225—230° unter teilweiser Zersetzung; siedet unzersetzt bei 110—130° bei 10 mm. Spez. Gew.: 2,94 bei 0°. — Zerfällt mit alkoholischem Kali in HBr und $C_3H_3Br_3$ [Kp: 190—195°] (Pinner, *A.* **179**, 59), mit alkoholischem Kaliumacetat in HBr und $C_3H_3Br_3$ [Kp: 183—185°] (Oppenheim, *Z.* **1865**, 719).

1.1.2.3-Tetrabrom-propan $C_3H_4Br_4 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CHBr_2$. *B.* Durch Einw. von Brom in Gegenwart von $AlBr_3$ auf 1.2.3- oder auf 1.1.2-Tribrompropan (Mouneyrat, *Bl.* [3] **19**, 807). Aus β-Epidibromhydrin und Brom (Lespieau, *A. ch.* [7] **11**, 253). — *Darst.* Durch Erhitzen von 1.1.2- oder 1.2.3-Tribrompropan mit in trocknem Brom gelöstem $AlBr_3$ auf 50° (Mouneyrat, *C. r.* **127**, 276). — Erstarrt nicht bei —70°. Kp_{20}: 179—180°; D^0: 2,76 (L.). Kp_{17}: 138—140° (M.). — Liefert beim Weiterbromieren 1.1.2.3.3-Pentabrompropan.

1.2.2.3-Tetrabrom-propan, Allentetrabromid $C_3H_4Br_4 = CH_2Br\cdot CBr_2\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Allen und Brom (Gustavson, Demjanow, *J. pr.* [2] **38**, 204). — *Darst.* Durch Addition von Brom an α-Epidibromhydrin oder an Allen (Lespieau, *A. ch.* [7] **11**, 252; vgl. auch Reboul, *A. Spl.* **1**, 232). — Farblose, campherartig riechende Flüssigkeit. F: 10—11°; Kp_{20}: 169—170°; D^0: 2,739 (L.). Wird bei —18° krystallinisch und bei 0° flüssig; siedet unter Zersetzung bei 215—230°; D_0^0: 2,729; D_0^{15}: 2,653 (G., D.). — Liefert, mit Zinkstaub und Alkohol Allen (G., D.).

1.2.x.x-Tetrabrom-propan, Dibrompropylenbromid $C_3H_4Br_4$. *B.* Aus Propylenbromid und Brom (Cahours, *A.* **76**, 284). — Kp: 226°. Spez. Gew.: 2,469.

2.x.x.x-Tetrabrom-propan, Dreifach gebromtes Isopropylbromid $C_3H_4Br_4$. *B.* Aus Isopropylbromid und Brom bei 150° (Linnemann, *A.* **136**, 64). — Krystalle. F: 69°. Siedet unter starker Zersetzung bei 230—240°. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

1.1.2.2.3-Pentabrom-propan, Propargylpentabromid $C_3H_3Br_5 = CHBr_2\cdot CBr_2\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Propargylbromid C_3H_3Br und Brom (Henry, *B.* **7**, 761). Aus Tribrompropen $CHBr:CBr\cdot CH_2Br$ und Brom (Lespieau, *A. ch.* [7] **11**, 265). — Flüssig. Kp_{20}: 166—168° (L.). D^{10}: 3,01 (H.).

Ein mit vorstehender Verbindung möglicherweise identisches Pentabrompropan entsteht, wenn man Allylentetrabromid durch K-Acetat oder KOH in Tribrompropylen überführt und letzteres mit Brom behandelt (Oppenheim, *Z.* **1865**, 719; Pinner, *A.* **179**, 60; *B.* **8**, 1562). — Prismen. F: 173°.

1.1.2.3.3-Pentabrom-propan $C_3H_3Br_5 = CHBr_2\cdot CHBr\cdot CHBr_2$. *B.* Durch Einw. von in Brom gelöstem $AlBr_3$ auf 1.1.2.3-Tetrabrompropan (Mouneyrat, *C. r.* **127**, 276; *Bl.* [3] **19**, 809). — Kp_{17}: 165—175°.

1.2.x.x.x-Pentabrom-propan $C_3H_3Br_5$. *B.* Aus Propylenbromid und Brom (Cahours, *J.* **1850**, 496). — Kp: 255°. Spez. Gew.: 2,601.

1-Jod-propan, α-Jod-propan, n-Propyljodid, prim.-Propyljodid $C_3H_7I = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2I$. *B.* Aus 60 g Propylalkohol, 127 g Jod und 10 g rotem Phosphor (Chancel, *Bl.* [2] **39**, 648; vgl. Linnemann, *A.* **160**, 240); quantitativer Verlauf der Bildung aus n-Propylalkohol und PI_3: Walker, Johnson, *Soc.* **87**, 1592. Durch Eintragen von fein zerriebenem Jod in eine äther. Lösung von Magnesiumpropylbromid; Ausbeute 80% (Bodroux, *C. r.* **135**, 1350). — *Darst.* Man destilliert langsam ein Gemisch aus 3 Mol.-Gew. wäßr. Jodwasserstoffsäure (D: 1,70) und 1 Mol.-Gew. Propylalkohol (Norris, *Am.* **38**, 640).

Flüssig. F: —97,8° (Carrara, Coppadoro, *G.* **33** I, 343); —98,8° (Guttmann, *Am. Soc.* **29**, 347). Siedepunkt (Zusammenstellung): Dobriner, *A.* **243**, 25. Kp: 102,2° (korr.) (Linnemann); $Kp_{744,9}$: 101,7° (Brühl, *A.* **203**, 15); Kp_{760}: 102,5° (D.); Kp_{761}: 101,7° (Carrara, Coppadoro). Siedepunkt, Dichte und Dampfspannung: Brown, *J.* **1877**, 22; Zander, *A.* **214**, 161. Dichte (Zusammenstellung): Dobriner. D^0: 1,784; D^{16}: 1,7472 (L.); D_4^0: 1,7829 (D.); D_4^{20}: 1,7427 (Brühl). 100 g Wasser lösen bei 0° 0,114 g, bei 10° 0,103 g, bei 20° 0,107 g, bei 30° 0,103 g (Rex, *Ph. Ch.* **55**, 365). n_α^{20}: 1,50062; n_D^{20}: 1,50508; n_γ^{20}: 1,52467 (Brühl). Molekulares Brechungsvermögen: Eykman, *R.* **12**, 181. Dampftension bei 0° 11,7 mm, bei 10° 19,6 mm, bei 20° 35,1 mm, bei 30° 54,8 mm (Rex, *Ph. Ch.* **55**, 356). Oberflächenspannung und Binnendruck: Walden, *Ph. Ch.* **66**, 387. Viscosität: Thorpe, Rodger, *Transact. Royal Soc. A* **185**, 467. Molekulare Verbrennungswärme: 512,3 Cal. (konst. Vol.); 514,3 Cal. (konst. Druck) (Berthelot, *C. r.* **130**, 1097; *A. ch.* [7] **21**, 301). Ausdehnung: Dobriner, *A.* **243**, 25. — Zersetzt sich bei 175° unter Bildung von fast reinem Propan; in Gegenwart von Zn entsteht bei 200° ein Gasgemisch aus 5% Wasserstoff, 45% Propan und 50% Propylen; ebenso wirkt Na bei 210° (Kahan, *Soc.* **93**, 143). Liefert mit AlI_3 Propan, während mit $AlCl_3$ oder $AlBr_3$ Propylen entsteht (Kerez, *A.* **231**, 306). Wird durch eine Lösung von Natriumammonium in flüssigem Am-

moniak in Propan und Propylamin übergeführt (LEBEAU, *C. r.* **140**, 1043, 1265; *Bl.* [3] **33**, 1090, 1094). Liefert mit Chlor bei sehr tiefen Temperaturen ein Jodidchlorid (THIELE, PETER, *B.* **38**, 2846). Einw. auf P_2I_4: AUGER, *C. r.* **139**, 671. Geschwindigkeit der Reaktion mit $Na_2S_2O_3$: SLATOR, TWISS, *Soc.* **95**, 95. Einw. von $AgNO_3$: V. MEYER, FORSTER, *B.* **9**, 531. Reagiert mit Magnesium in trocknem Äther unter Bildung von $C_3H_7 \cdot MgI$ (vgl. GRIGNARD, *A. ch.* [7] **24**, 437); Bildung der „individuellen" Verbindung $C_3H_7 \cdot MgI$ aus C_3H_7I und Magnesium in Benzol bei Gegenwart von Dimethylanilin: TSCHELINZEW, *Ch. Z.* **30**, 379; über die Reaktion zwischen unverdünntem C_3H_7I und Magnesium vgl. LÖHR, *A.* **261**, 84.

2-Jod-propan, β-Jod-propan, Isopropyljodid, sek.-Propyljodid $C_3H_7I = CH_3 \cdot CHI \cdot CH_3$. *B.* Man destilliert langsam ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Isopropylalkohol und 2 Mol.-Gew. wäßr. Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (NORRIS, *Am.* **38**, 640). Durch Vereinigen von Propylen mit HI (BERTHELOT, *A.* **104**, 184; ERLENMEYER, *A.* **139**, 228; BUTLEROW, *A.* **145**, 275). Aus Propylenchlorojodid C_3H_6ClI und HI (SOROKIN, *Z.* **1870**, 519). Aus Allyljodid und HI (SIMPSON, *A.* **129**, 127). Bei der Destillation von Propylenglykol $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2OH$ (WURTZ, *A. Spl.* **1**, 381) oder Glycerin (ERLENMEYER, *A.* **126**, 305; **139**, 211) mit wäßriger Jodwasserstoffsäure. — *Darst.* 300 g Jod, 200 g Glycerin (D: 1,25) und 160 g Wasser werden allmählich mit 55 g weißen Phosphors versetzt. Man destilliert hierauf, so lange noch ölige Flüssigkeit übergeht. Das Destillat wird zurückgegossen und abermals destilliert. Das nun mit Sodalösung und Wasser gewaschene Öl wird mit $CaCl_2$ entwässert und rektifiziert. Man sättigt dasselbe mit Jodwasserstoffgas und läßt über Nacht stehen (MARKOWNIKOW, *A.* **138**, 364).

Flüssig. F: —89° bis —91,8° (GUTTMANN, *Am. Soc.* **29**, 347). Kp: 89,5° (korr.); D^{15}: 1,7109 (LINNEMANN, *A.* **161**, 50). $Kp_{737,2}$: 88,6—88,9°; D_4^{20}: 1,7033 (BRÜHL, *A.* **203**, 15). Siedepunkt, Dichte und Dampfspannung: BROWN, *J.* **1877**, 22; ZANDER, *A.* **214**, 162. 100 g Wasser lösen bei 0° 0,167 g, bei 10° 0,143 g, bei 20° 0,140 g, bei 30° 0,134 g (REX, *Ph. Ch.* **55**, 365). Ebullioskopisches Verhalten in Benzollösung: ODDO, *G.* **32** II, 131. n_α^{20}: 1,49519; n^{20}: 1,49969; n_γ^{20}: 1,52026 (BRÜHL). Dampftension bei 0°: 21,15 mm, bei 10°: 34,5 mm, bei 20°: 56,4 mm, bei 30°: 88,4 mm (REX, *Ph. Ch.* **55**, 358). Viscosität: PŘIBRAM, HANDL, *M.* **2**, 647; THORPE, RODGER, *Transact. Royal Soc.* *A* **185**, 468. Molek. Verbrennungswärme: 507,4 Cal. (konst. Vol.); 509,1 Cal. (konst. Druck) (BERTHELOT, *C. r.* **130**, 1097; *A. ch.* [7] **21**, 301). — Zersetzt sich bei 250° unter Bildung fast reinen Propans neben wenig Wasserstoff; in Gegenwart von Zn entsteht bei 110° ein Gas, das aus 35°/₀ Propylen, 5°/₀ Wasserstoff und 60°/₀ Propan besteht; das in Gegenwart von Na entstehende Gas enthält 53°/₀ Propylen, 2°/₀ Wasserstoff und 45°/₀ Propan (KAHAN, *Soc.* **93**, 142). Zerfällt mit 15 Tln. Wasser im Rohr bei 100° leicht in HI und Isopropylalkohol (NIEDERIST, *A.* **186**, 391). Vereinigt sich bei Kühlung mit flüssiger Luft mit Chlor zu einem Jodidchlorid, das sich bei etwa —100° wieder zersetzt (THIELE, PETER, *B.* **38**, 2846; *A.* **369**, 150). Einw. von $AgNO_3$: V. MEYER, FORSTER, *B.* **9**, 531. Bei der Einw. von Isopropyljodid auf Mg geht neben der normalen Bildung von magnesiumorganischen Verbindungen hauptsächlich die Reaktion vor sich: $2(CH_3)_2CHI + Mg = MgI_2 + CH_3 \cdot CH:CH_2 + CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_3$; in geringem Maße wird auch Wasserstoff gebildet (TSCHELINZEW, *C.* **1904** II, 183). Liefert in absolut ätherischer, verd. Lösung bei langsam und unter guter Kühlung verlaufender Umsetzung mit Silberbenzoat nur wenig Benzoesäure und Propylen (LINNEMANN, *A.* **161**, 52), hauptsächlich Isopropylbenzoat (NEF, *A.* **318**, 20).

2-Chlor-1-jod-propan, Propylenchlorojodid $C_3H_6ClI = CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2I$. *B.* Aus Propylen und wäßriger Chlorjodlösung (SIMPSON, *A.* **127**, 372); aus Propylen und Chlorjod in Salzsäure entsteht daneben in kleinerer Menge auch 1-Chlor-2-jodpropan (MICHAEL, *J. pr.* [2] **60**, 450). — Kp: 148—149° (SOROKIN, *Z.* **1870**, 519); Kp_{10-11}: 40—43° (FRIEDEL, SILVA, *Bl.* [2] **17**, 536). Spez. Gew.: 1,932 bei 0°, 1,889 bei 25°. — Beim Erwärmen mit rauchender Jodwasserstoffsäure entsteht Isopropyljodid. Wendet man nur 1 Mol.-Gew. HI an, so resultiert Isopropylchlorid (SILVA, *J.* **1881**, 386). Alkoholisches Kali zerlegt in HI und $CH_2:CCl \cdot CH_3$ (SOROKIN, *Z.* **1871**, 264).

3-Chlor-1-jod-propan $C_3H_6ClI = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2I$. *B.* Aus 3-Chlor-1-brom-propan mit 1 Mol.-Gew. NaI (HENRY, *Bl.* [3] **17**, 93). — Flüssig. Kp: 170—172°. D^{20}: 1,904.

2-Chlor-2-jod-propan, „Chlorjodacetol" $C_3H_6ClI = CH_3 \cdot CClI \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Chlorpropylen und konzentrierter Jodwasserstoffsäure (OPPENHEIM, *A. Spl.* **6**, 359). — Zersetzt sich beim Destillieren an der Luft. Siedet unter 10 mm bei 110—130°. Spez. Gew.: 1,824 bei 0°. — Gibt mit Silberbenzoat Isopropylidendibenzoat und mit feuchtem Silberoxyd Aceton.

Dichlorjodpropan $C_3H_5Cl_2I = CH_2Cl \cdot CHI \cdot CH_2Cl$ (?). *B.* Aus Glycerinchlorjodhydrin C_3H_6OClI und PCl_5 (HENRY, *B.* **4**, 701). Entsteht auch aus Allylchlorid und ClI (HENRY, *B.* **3**, 352). — Kp: 205°. Spez. Gew.: 2,0476 bei 9°.

Hiermit ist wahrscheinlich das Produkt aus Allyljodid und wäßrigem Chlorjod identisch (SIMPSON, *A.* **136**, 141). — Siedet bei 205—210° unter geringer Zersetzung.

Bromjodpropan, Propylenbromojodid $C_3H_6BrI = CH_3\cdot CHI\cdot CH_2Br$ (?). *B.* Aus Propylen und wäßrigem Bromjod (SIMPSON, *J.* 1874, 327). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 160—168°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HI und C_3H_5Br.

2-Brom-2-jod-propan $C_3H_6BrI = CH_3\cdot CBrI\cdot CH_3$. *B.* Aus $CH_2{:}CBr\cdot CH_3$ und konzentrierter Jodwasserstoffsäure (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 483). — Siedet unter geringer Zersetzung bei 147—148° (korr.). Spez. Gew.: 2,20 bei 11°. Alkoholisches Kali erzeugt $CH_2{:}CBr\cdot CH_3$, neben etwas $CH_2{:}CI\cdot CH_3$.

Chlorbromjodpropan, Glycerinchlorbromjodhydrin C_3H_5ClBrI. *B.* Aus Chlorjodhydrin C_3H_6OClI und PBr_5 (HENRY, *B.* 4, 702). Entsteht auch aus Allylbromid und ClI (HENRY, *B.* 3, 351). — Nicht unzersetzt siedendes Öl. Spez. Gew.: 2,325 bei 9°.

1.2-Dijod-propan, Propylendijodid, Propylenjodid $C_3H_6I_2 = CH_3\cdot CHI\cdot CH_2I$. *B.* Aus Propylen und Jod an der Sonne oder bei 50—60° (BERTHELOT, LUCA, *J.* 1854, 453). Beim Behandeln von Allyljodid mit HI (MALBOT, *A. ch.* [6] 19, 354). — Flüssig. Spez. Gew.: 2,490 bei 18,5°. — Zerfällt bei der Destillation in Propylen und Jod. Auch alkoholisches Kali spaltet in Jod und Propylen. Wird von HI in Isopropyljodid umgewandelt.

1.3-Dijod-propan, Trimethylendijodid, Trimethylenjodid $C_3H_6I_2 = CH_2I\cdot CH_2\cdot CH_2I$. *B.* Durch Erhitzen von Trimethylenglykol mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 100° (FREUND, *M.* 2, 640). Beim Kochen von 50 g Trimethylenbromid mit 90—100 g KI und 100 g Alkohol (PERKIN, *Soc.* 51, 13; HENRY, *B.* 18, 519). — Bleibt bei —20° flüssig (H.). Siedet unter Zersetzung bei 227°; Kp_{170}: 168—170°; D_4^{19}: 2,5631 (FR.). Kp_{720}: 210—220°; Kp_{250}: 79°; D^4: 2,59617; D^{15}: 2,57612; D^{25}: 2,56144 (P.). $D^{7,5}$: 2,589 (GLADSTONE, *Soc.* 59, 293). $n_D^{7,5}$: 1,6479 (G., *Soc.* 59, 293). Molekularrefraktion und -dispersion: G., *Soc.* 59, 295.

2.2-Dijod-propan, Allylenbishydrojodid, „Jodacetol“ $C_3H_6I_2 = CH_3\cdot CI_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Allylen und konzentrierter Jodwasserstoffsäure (OPPENHEIM, *Z.* 1865, 719; SEMENOW, *Z.* 1865, 725). — Siedet unter starker Zersetzung bei 147—148°. Mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig. D^0: 2,15 (O.), 2,4458 (S.). — Zerfällt mit alkoholischem Kali in HI und $CH_3\cdot CI{:}CH_2$. Mit Silberoxyd entsteht Aceton (SOROKIN, *Z.* 1871, 264).

2-Chlor-2-nitroso-propan $C_3H_6ONCl = CH_3\cdot CCl(NO)\cdot CH_3$. *B.* Beim Überleiten eines Chlorstromes über die Lösung von Acetoxim in 10%iger Natronlauge unter Eiskühlung (PONZIO, *C.* 1906 I, 1692; *G.* 36 II, 100). — Blaue Flüssigkeit von scharfem Geruch. Kp: gegen 68° (unter Zers.); Kp_{14}: gegen 7°. — Auch bei gewöhnlicher Temperatur zersetzlich. Liefert beim Schütteln mit einer genügenden Menge NaOCl 2-Chlor-2-nitro-propan.

2-Brom-2-nitroso-propan $C_3H_6ONBr = CH_3\cdot CBr(NO)\cdot CH_3$. *B.* Man löst 50 g Acetoxim in 500 ccm Wasser, gibt 60 g Pyridin hinzu und trägt dann bei 0° allmählich unter Schütteln 100 g Brom ein (PILOTY, *B.* 31, 454). — Leicht bewegliche, ultramarinblaue Flüssigkeit. Erstarrt im Äther-Kohlensäure-Gemisch zu einer blauen, blättrigen Masse, die schon bei sehr niedriger Temperatur wieder schmilzt. Kp_{26}: 12,5°; Kp_{74}: 29°; Kp_{161}: 41,5°; Kp_{760}: ca. 83° (unter merklicher Zersetzung). Der Dampf erscheint in dünner Schicht farblos, in dicker Schicht tief dunkelblau (PILOTY, STOCK, *B.* 35, 3095). Riecht sehr stechend und unangenehm. Die Dämpfe greifen die Schleimhäute heftig an. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol; unlöslich in Wasser. — Zersetzt sich beim Stehen in Eis nach einiger Zeit unter Entfärbung; bei Zimmertemperatur verläuft diese Zersetzung sehr heftig. Wird von siedendem Wasser in Aceton, Stickoxydul und Bromwasserstoff zerlegt. Bei der Einw. von überschüssigem Brom entstehen in der Kälte Bromaceton, Stickoxydul und HBr, in der Wärme entwickelt sich an Stelle des Stickoxyduls Stickoxyd. Liefert mit Silbernitrit in Äther Propylpseudonitrol.

1-Nitro-propan, α-Nitro-propan, prim.-Nitropropan $C_3H_7O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NO_2$. *B.* Aus Propyljodid und Silbernitrit (V. MEYER, *A.* 171, 36). Neben anderen Produkten durch Einw. von Zinkäthyl auf Nitromethan in ätherischer Lösung und Zers. des Reaktionsprodukts mit Wasser (BEWAD, Ж. 32, 506; *J. pr.* [2] 63, 210). Aus α-Brom-n-buttersäure und Natriumnitrit [vgl. Nitroäthan, S. 99] (AUGER, *Bl.* [3] 23, 334). — Mit Wasser nicht mischbares Öl. Kp: 130,5—131,5° (korr.); D^4: 1,0221; D^{15}: 1,0108; D^{25}: 1,0023 (PERKIN, *Soc.* 55, 688); D^{12}: 1,009; $D^{24,5}$: 0,9999 (PAUWELS, *C.* 1898 I, 193); $D_4^{24,3}$: 1,0081 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 214). $n_\alpha^{24,3}$: 1,39787; $n_D^{24,3}$: 1,40027; $n_\gamma^{24,3}$: 1,41104; (BR., *Ph. Ch.* 16, 214). Spez. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 653. Verbrennungswärme (konst. Vol.): 477,8 Cal. (SWIETOSLAWSKI, *C.* 1909 II, 2144; *Ph. Ch.* 72, 66). Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* 55, 688. — Beim Erhitzen mit schwachem alkoh. Kali auf 140° entsteht eine flüssige Verbindung $C_9H_{15}ON$ (D^0: 0,961), die nicht unzersetzt bei 217—220° siedet (SOKOLOW, Ж. 20, 498). Nascierende salpetrige Säure erzeugt aus Nitropropan Propylnitrolsäure (V.

Meyer, *A.* 175, 114). Nitropropan gibt mit Äthylmagnesiumjodid β-Äthyl-β-propyl-hydroxylamin und β-Äthyl-β-sek.-amyl-hydroxylamin (Bewad, *B.* 40, 3077; *C.* 1908 I, 115).

$Na\cdot C_3H_6O_2N$. Weißes Pulver. — Leitfähigkeit: Šulc, *Ph. Ch.* 32, 627.

Nitro-propylisonitramin $C_3H_7O_4N_3 = C_2H_5\cdot CH(NO_2)\cdot N_2O_2H$ s. bei Propionaldehyd, Syst. No. 82.

2-Nitro-propan, β-Nitro-propan, sek.-Nitropropan $C_3H_7O_2N = CH_3\cdot CH(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus Isopropyljodid und Silbernitrit (V. Meyer, *A.* 171, 39). Bei 5-tägigem Stehen einer ätherischen Lösung von Zinkmethyl mit 1.1-Bromnitroäthan (Bewad, *J. pr.* [2] 48, 352); man zerlegt das Produkt durch Wasser. Findet sich auch unter den Produkten der Einw. von 1.1-Dibrom-1-nitroäthan auf $Zn(CH_3)_2$ (B). — Kp: 115—118° (M.); 117° bis 120°; D^0: 1,024 (B.). Spez. Zähigkeit: Přibram, Handl, *M.* 2, 654. — Erstarrt mit alkoholischem Ätznatron. Wird beim Erhitzen mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure auf 100° total zerstört. Durch Erhitzen mit wäßr. Alkali auf 115° entstehen Aceton, salpetrige Säure, Hydroxylamin und etwas Blausäure (Dunstan, Goulding, *Soc.* 77, 1268). Bei der Zersetzung des Natriumsalzes mit wäßriger Salzsäure erfolgt Bildung von Aceton und Stickoxydul (Nef, *A.* 280, 274). Nascierende salpetrige Säure erzeugt Propylpseudonitrol (2-Nitroso-2-nitro-propan) (V. Meyer, *A.* 175, 120).

$Na\cdot C_3H_6O_2N$. Leitfähigkeit: Šulc, *Ph. Ch.* 32, 628.

1-Chlor-1-nitro-propan $C_3H_6O_2NCl = CH_3\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf 1-Nitropropan in alkalischer Lösung (Henry, *C.* 1898 I, 193; Pauwels, *C.* 1898 I, 194). — Farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{761}: 141—143°; D^{15}: 1,205 (H.). Kp_{761}: 141—145° (P.).

2-Chlor-1-nitro-propan $C_3H_6O_2NCl = CH_3\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot NO_2$. *B.* Aus 1-Nitropropanol-(2) und PCl_5 (Henry, *Bl.* [3] 13, 1000; *C.* 1898 I, 193). — Flüssig. Kp_{760}: 172°. D^{15}: 1,2361.

3-Chlor-1-nitro-propan $C_3H_6O_2NCl = CH_2(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 3-Chlor-1-jod-propan, gelöst in Äther, und $AgNO_2$ (Henry, *Bl.* [3] 15, 1225; 17, 93; *C.* 1898 I, 193). — Kp: 197° (nicht ganz ohne Zersetzung); Kp_{40}: 115—116°. D^{20}: 1,267. Erstarrt nicht im Kältegemisch.

1-Chlor-2-nitro-propan $C_3H_6O_2NCl = CH_3\cdot CH(NO_2)\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 2-Nitro-propanol-(1) und PCl_5 (Henry, *C.* 1897 I, 741; 1898 I, 193). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{60}: 94°; Kp: 172—173°. D^{16}: 1,2.

2-Chlor-2-nitro-propan $C_3H_6O_2NCl = CH_3\cdot CCl(NO_2)\cdot CH_3$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. Ponzio, *C.* 1906 I, 1692; *G.* 36 II, 98. *B.* Beim allmählichen Eintragen einer überschüssigen wäßrigen Lösung von NaClO in eine eiskalte gesättigte wäßrige Lösung von Acetoxim (Möhlau, Hoffmann, *B.* 20, 1506). Aus 2-Nitropropan durch Einw. von Chlor in alkalischer Lösung (Henry, *C.* 1898 I, 193). — Farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die im Kältegemisch aus fester Kohlensäure und Äther zu Prismen erstarrt. Siedet bei vorsichtigem Erhitzen unter geringer Zersetzung bei 134°. Explodiert heftig bei raschem Erhitzen (M., H.). Kp_{758}: 133—134°; D^{16}: 1,179 (H.). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther, unlöslich in KOH (H.). Scheidet aus HI Jod ab (M., H.).

2.3.3.3-Tetrachlor-1-nitro-propan $C_3H_3O_2NCl_4 = O_2N\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CCl_3$. *B.* Aus PCl_5 und Trichlornitroisopropylalkohol (Henry, *C.* 1898 I, 193). — Dicke Flüssigkeit von scharfem brennendem Geschmack. Kp_{38}: 108—109°; Kp_{767}: 199—200°. D^{11}: 1,58.

1-Brom-1-nitro-propan $C_3H_6O_2NBr = CH_3\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot NO_2$. *B.* Entsteht neben Dibromnitropropan aus 1-Nitropropan mit Ätzkali und Brom (V. Meyer, Tscherniak, *A.* 180, 116). — Bei 160—165° siedendes, in Kali lösliches Öl.

2-Brom-2-nitro-propan $C_3H_6O_2NBr = CH_3\cdot CBr(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-propan, Ätzkali und Brom (V. Meyer, Tscherniak, *A.* 180, 112). — Stechend riechendes Öl. Kp: 148—150° (M., T.). Kp_{712}: 151—153°; D^0: 1,6562 (Bewad, *J. pr.* [2] 48, 354). Brechungskoeffizient: Konowalow, *Ж.* 27, 419. — Unlöslich in Alkalien (M., T.). Gibt mit molekularem Silber das Dinitrodimethylbutan $(CH_3)_2C(NO_2)\cdot C(NO_2)(CH_3)_2$ (Bewad, *B.* 39, 1232).

1.1-Dibrom-1-nitro-propan $C_3H_5O_2NBr_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CBr_2\cdot NO_2$. *B.* Aus 1-Brom-1-nitro-propan, Kali und Brom (V. Meyer, Tscherniak, *A.* 180, 118). — In Kali unlösliches, bei 184—186° siedendes Öl. Liefert mit Hydroxylamin Propylnitrolsäure und HBr.

1.2.3-Tribrom-1-nitro-propan $C_3H_4O_2NBr_3 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot NO_2$. *B.* Aus 1.1-Bromnitropropan mit Brom (Askenasy, V. Meyer, *B.* 25, 1708). — Nicht flüchtiges Öl.

2-Nitroso-2-nitro-propan, Propylpseudonitrol $C_3H_6O_3N_2 = CH_3\cdot C(NO_2)(NO)\cdot CH_3$. *B.* 2-Nitropropan wird mit KNO_2 versetzt und verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, wobei

die Flüssigkeit sich tiefblau färbt (V. MEYER, *A.* 175, 120). Beim Eintragen von (3 Mol.) NO_2 in die Lösung von 1 Tl. Acetoxim $(CH_3)_2C:N\cdot OH$ in 20 Tln. Äther (SCHOLL, *B.* 21, 508; SCHOLL, LANDSTEINER, *B.* 29, 89); man läßt kalt stehen, solange noch Gas entweicht, wäscht dann mit Natron, trocknet über $CaCl_2$ und verdunstet an der Luft. Bei der elektrolytischen Oxydation des Acetoxims, neben einer öligen Verbindung $C_3H_6O_4N_2$ (J. SCHMIDT, *B.* 33, 874). Aus 2-Nitroso-2-brom-propan und Silbernitrit in Äther (PILOTY, STOCK, *B.* 35, 3095). α-Bromisobuttersaures Natrium wird mit Natriumnitrit in konz. wäßr. Lösung erhitzt (AUGER, *Bl.* [3] 23, 334). — *Darst.* Man löst 1 g Acetoxim und 2,84 g Natriumnitrit in 20 g Wasser und fügt tropfenweise 8 g einer 30%igen Schwefelsäure hinzu (SCHÖFER, *B.* 34, 1911).

Monokline (BODEWIG, *B.* 7, 1614), in Wasser unlösliche, farblose Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 76° (M.), zur blauen Flüssigkeit. Auch die Lösung in Alkohol oder Chloroform ist blau. Äther löst nur Spuren. Die Lösung in gekühltem Benzol ist anfangs farblos und bläut sich beim Stehen; die Bläuung beruht auf der Dissoziation der dimolekularen (farblosen) Modifikation in die monomolekulare (blaue) (J. SCHMIDT, *B.* 33, 875; PILOTY, STOCK, *B.* 31, 3094, 3100). Verflüchtigt sich mit Alkoholdämpfen. — Unlöslich in Alkalien. Natriumamalgam wirkt nicht auf in Wasser verteiltes, wohl aber auf in Alkohol gelöstes Propylpseudonitrol ein, unter Abscheidung von $NaNO_2$. Durch Oxdation mit CrO_3 in Eisessig entsteht 2.2-Dinitro-propan, das sich auch beim Erhitzen des Propylpseudonitrols im Wasserbade bildet (V. MEYER, LOCHER, *A.* 180, 147). Bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam wird Acetoxim gebildet. Methylalkoholisches Natron zerlegt unter Bildung von Acetoxim und Natriumnitrat neben wenig Natriumnitrit (SCHÖFER). Wird durch NH_2OH, KSH oder $(NH_4)_2S$ in Acetoxim übergeführt (SCHOLL, LANDSTEINER). Reagiert mit Anilin unter Bildung von Diazoaminobenzol, mit Benzylamin unter Bildung von Benzaldehyd (SCHÖFER).

Durch Behandeln einer alkalischen Lösung von 2-Nitropropan mit Natriumamalgam, bei 0°, entsteht eine Verbindung $C_3H_6O_3N_2$, die sich ganz wie Propylpseudonitrol verhält, aber bei 68° schmilzt (KISSEL, Ж. 15, 93).

Propylennitrosit $C_3H_6O_3N_2$ s. Syst. No. 11 bei Propylen.

1-Chlor-2-nitroso-2-nitro-propan, Chlorpropylpseudonitrol $C_3H_5O_3N_2Cl = CH_2Cl\cdot C(NO)(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen (unter Umschütteln) von 128 g flüssigem NO_2 in die Lösung von 20 g Chloracetoxim in 400 g Äther (SCHOLL, MATTHAIOPOULOS, *B.* 29, 1554); man läßt 3 Stunden in der Kälte stehen. — Sehr unbeständiges blaues Öl.

1.1-Dinitro-propan $C_3H_6O_4N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(NO_2)_2$. *B.* Aus Bromnitropropan, alkoholischem Kali und KNO_2 (TER MEER, *A.* 181, 19). Aus Dinitromethan-Silber und C_2H_5I (DUDEN, *B.* 26, 3008). Bei der Oxydation von Butyron $(C_3H_7)_2CO$ (CHANCEL, *Bl.* [2] 31, 503; vgl. *A.* 52, 296; 64, 331; KURTZ, *A.* 161, 208; FILETI, PONZIO, *J. pr.* [2] 55, 193), von Methylpropylketon (CHANCEL, *J.* 1884, 1048) oder Äthylpropylketon (F., P.) durch Salpetersäure. Beim Behandeln von Äthylacetessigsäure-Äthylester $CH_3\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ mit Salpetersäure (D: 1,35) (CHANCEL, *J.* 1883, 1079). Aus Butyroin durch Salpetersäure (D: 1,37) neben Dibutyryl (PONZIO, *G.* 31 I, 460). Aus Amylketopseudonitrol $CH_3\cdot CO\cdot C(NO)(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH_3$ durch Erhitzen oder durch Einwirkung von N_2O_4 (PONZIO, *J. pr.* [2] 59, 495).

Öl. Kp: 189° (korr.). D^{23}: 1,258. Starke einbasische Säure. — Das Kaliumsalz liefert mit Wasser bei 105—110° NH_3, KNO_2, Kaliumpropionat und Propionaldoxim (PONZIO, *G.* 33 I, 414; *J. pr.* [2] 67, 138). Zerfällt beim Erwärmen mit sehr verd. Schwefelsäure in Propionsäure und NO. Gibt bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in Äther Ammoniak, Propylamin und Propionaldehyd (PONZIO, *J. pr.* [2] 65, 199). Mit anderen Reduktionsmitteln entstehen Propionsäure und Hydroxylamin.

Das Ammoniumsalz entwickelt beim Erhitzen reinen Stickstoff (CH.). — $K\cdot C_3H_5O_4N_2$. Seideglänzende Krystalle, schwer löslich in Alkohol (KURTZ); gelbe Blättchen (aus Alkohol) (PONZIO, *G.* 31 I, 460). 1 Tl. löst sich bei 0° in 33,4 Tln. Wasser, bei 20° in 17,98 Tln. und bei 40° in 9,9 Tln. Wasser (CHANCEL).

1.3-Dinitro-propan $C_3H_6O_4N_2 = O_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NO_2$. *B.* Aus 1.3-Dijodpropan und $AgNO_2$ (KEPPLER, V. MEYER, *B.* 25, 1710). — Gelbes, nicht destillierbares Öl. Sehr unbeständig.

$Na\cdot C_3H_5O_4N_2$. Explodiert heftig beim Erhitzen.

2.2-Dinitro-propan $C_3H_6O_4N_2 = CH_3\cdot C(NO_2)_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Propylpseudonitrol auf 100° (V. MEYER, LOCHER, *A.* 180, 148). Durch Oxydation von Propylpseudonitrol mit Chromsäure in essigsaurer Lösung (V. MEYER, LOCHER, *A.* 180, 147). Aus Dinitroäthan-Silber und CH_3I neben anderen Produkten (NEF, *A.* 280, 285). Bei 10-tägigem Kochen von Isobuttersäure oder von Isovaleriansäure mit HNO_3 (BREDT, *B.* 15, 2322). Bei der Oxydation von Cholesterin mit 1 Tl. rauchender und 3 Tln. konz. Salpetersäure

in der Wärme (WINDAUS, C. 1903 I, 814). — Campherartige Krystalle, die bei gewöhnlicher Temperatur sublimieren, bei 53° schmelzen und bei 185,5° (korr.) unzersetzt sieden. In Wasser sehr wenig löslich. Wird von wäßrigen Alkalien nicht gelöst. Mit Zinn und Salzsäure entstehen Aceton und Hydroxylamin (M., L.).

1-Chlor-2.2-dinitro-propan $C_3H_5O_4N_2Cl = CH_2Cl\cdot C(NO_2)_2\cdot CH_3$. *B.* Durch allmähliches Eintragen der Lösung von 7 g CrO_3 in Eisessig (bei 35°) in die Lösung von Chlorpropylpseudonitrol $CH_2Cl\cdot C(NO)(NO_2)\cdot CH_3$ [bereitet aus 20 g Chloracetoxim] in 100 g Eisessig (SCHOLL, MATTHAIOPOULOS, B. 29, 1554); man gießt in Wasser, neutralisiert mit Natronlauge und schüttelt mit Äther aus. — Öl. Kp: 200—202° (nicht unzersetzt). $Kp_{15,6}$: 103—105°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

1.1.3.3-Tetrabrom-1.3-dinitro-propan $C_3H_2O_4N_2Br_4 = O_2N\cdot CBr_2\cdot CH_2\cdot CBr_2\cdot NO_2$. *B.* Bei abwechselndem Versetzen einer wäßrigen Lösung von Natrium-dinitropropan mit Bromwasser und verdünnter Natronlauge (KEPPLER, V. MEYER, B. 25, 1713). — Seideglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 98—99°. Leicht löslich in absolutem Alkohol und Äther.

1.2.3-Trinitro-propan $C_3H_5O_6N_3 = O_2N\cdot CH_2\cdot CH(NO_2)\cdot CH_2\cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1.2.3-Tribrom-propan mit $AgNO_2$ (BRACKEBUSCH, B. 6, 1290). — Kp: 190—200° (unkorr.). — Wird von Eisen und Essigsäure zu Triaminopropan reduziert.

2.3-Dibrom-1-azido-propan, β.γ-Dibrom-propylazid, α.β-Dibrom-γ-triazo-propan $C_3H_5N_3Br_2 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot N_3$. *B.* Aus Allylazid $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot N_3$ in Chloroform mittels Broms bei 0° (FORSTER, FIERZ, Soc. 93, 1178). — Öl. Kp_5: 87°.

4. Kohlenwasserstoffe C_4H_{10}.

1. ***Butan, Normales Butan, n-Butan, Diäthyl*** $C_4H_{10} = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *V.* Im rohen Petroleum (PELOUZE, CAHOURS, J. pr. 1863, 524; RONALDS, Z. 1865, 523; LEFEBVRE, Z. 1869, 185; MABERY, HUDSON, Am. 19, 243; MABERY, Am. Soc. 30, 143; vgl. auch ENGLER, v. HÖFER, Das Erdöl, Bd. I [Leipzig 1913], S. 240). — *B.* Durch Erhitzen von Äthyljodid mit Zink auf 150° (FRANKLAND, A. 71, 173; vgl. SCHÖYEN, A. 130, 233). Aus Äthyljodid und Quecksilber an der Sonne (FRANKLAND, A. 77, 224). — Aus Methylenjodid und Zinkäthyl: $2CH_2I_2 + Zn(C_2H_5)_2 = C_4H_{10} + C_2H_4I_2 + ZnI_2$ (LWOW, Ж. 3, 170). — Aus Butyljodid und Aluminiumamalgam (WISLICENUS, J. pr. [2] 54, 52). Aus n-Butyljodid oder sek.-Butyljodid durch Natrium-Ammonium in flüssigem Ammoniak (LEBEAU, C. 1908 II, 291). Aus n-Butyljodid durch $AlCl_3$ bei 140°, aus sek.-Butyljodid bei 80°, aus tert.-Butyljodid bei 30°, aus Isoamyljodid bei 140°, aus sek.-Oktyljodid bei 125° (KLUGE, A. 282, 227). — Durch Erhitzen von Buttersäure mit Jodwasserstoff (BERTHELOT, A. ch. [4] 20, 479). — Beim Überleiten von Propanal über Platinschwamm zwischen 225° und 275° neben CO und Äthan (SABATIER, SENDERENS, A. ch. [8] 4, 475). — Bei der elektrochemischen Reduktion von Acetessigester mittels Bleikathode in wäßr. alkoh. Schwefelsäure bei 55—60° (TAFEL, JÜRGENS, B. 42, 2554). — Aus Cyclobuten, Cyclobutan oder Pseudobutylen durch Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 180° bis 200° (WILLSTÄTTER, BRUCE, B. 40, 3988). — *Darst.* Aus Äthyljodid und Natriumamalgam (LÖWIG, J. 1860, 397).

Farbloses Gas. Kp_{763}: —2° bis +1° (BUTLEROW, Z. 1867, 363); Kp_{750}: —4° bis —1,5° (korr.); Kp_{754}: —2,2° bis —1,5° (korr.) (WILLSTÄTTER, BRUCE); Kp_{765}: +0,6° (LEBEAU, C. 1908 II, 292); Kp: —1° bis +2° (TAFEL, JÜRGENS). Hat im flüssigen Zustande D^0: 0,60 (RONALDS, Soc. 18, 61). 1 Vol. Wasser löst bei 17° u. 772 mm Druck 0,15 Vol.; 1 Vol. Alkohol bei 17° u. 775 mm Druck 18,83 Vol. (LEBEAU), bei 14,2° u. 744,8 mm 18,13 Vol. (FRANKLAND); 1 Vol. Äther bei 18° und 773 mm Druck 29,8 Vol.; 1 Vol. Chloroform bei 17° und 768 mm Druck 32,5 Vol. (L.). Kritische Temperatur: L. — Über die Explosion mit Sauerstoff vgl.: BONE, DRUGMAN, Soc. 89, 671; BONE, DRUGMAN, ANDREW, Soc. 89, 1620. Verhalten gegen Chlor: PELOUZE, CAHOURS, J. 1863, 524; SCHÖYEN. Verhalten gegen Brom: FRANKLAND, CARIUS, A. 126, 215. Mit Brom entsteht schließlich Tetrabromäthylen (MERZ, WEITH, B. 11, 2244).

1-Chlor-butan, n-Butylchlorid, prim.-Butylchlorid $C_4H_9Cl = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Sättigen von n-Butylalkohol mit HCl-Gas und nachfolgendes Erhitzen mit etwas rauchender Salzsäure (LIEBEN, ROSSI, A. 158, 160). Aus Butyljodid und $HgCl_2$ (LINNEMANN, A. 161, 197). — $Kp_{741,3}$: 77,6°; D^0: 0,9074; D^{20}: 0,8874 (L., R.). Kp: 77,96° (korr.); D^0: 0,9074; D^{14}: 0,8972 (L.). — Beim Erwärmen mit $SbCl_5$ entsteht 2.3-Dichlorbutan (V. MEYER, MÜLLER, J. pr. [2] 46, 186). Beim Erhitzen mit Brom und Eisendraht entsteht 1.2-Dibrombutan (HERZFELDER, B. 26, 1260).

2-Chlor-butan, sek.-Butylchlorid $C_4H_9Cl = C_2H_5\cdot CHCl\cdot CH_3$. *B.* Sek.-Butylalkohol wird mit wenig Wasser vermischt und in der Kältemischung mit HCl-Gas gesättigt; dann wird einige Stunden auf 100° erhitzt (ESTREICHER, *B.* 33, 438). Ein Gemisch aus 5 g sek.-Butylalkohol und 90 g des konstant siedenden Gemisches von HCl und Wasser (D: 1,10) destilliert man langsam (NORRIS, *Am.* 38, 641). Beim Durchleiten von HCl durch eine heiße Mischung von 20 g sek.-Butylalkohol mit 15 g Zinkchlorid (NORRIS, GREEN, *Am.* 26, 307). Aus sek.-Butylalkohol durch Erhitzen mit Phosphortrichlorid (N., G.). Aus Pseudobutylamin und NOCl in m-Xylollösung bei —15° bis —20° (SSOLONINA, *C.* 1898 II, 888). — Flüssigkeit von angenehm ätherischem Geruch. $Kp_{731,8}$: 66,5° (korr.); D^0: 0,8948 (E.). Kp_{767}: 67,3—67,8° (korr.); D_4^{20}: 0,8707 (N., G.). $n_D^{25,8}$: 1,3953 (WENDELL, *Am.* 26, 318). — Mit $AlCl_3$ entsteht HCl und ein rotes Öl, welches sich mit Wasser zersetzt (N., G.).

1.1-Dichlor-butan, Butylidenchlorid $C_4H_8Cl_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHCl_2$. *B.* Beim Hinzutröpfeln von Butyraldehyd zu PCl_5 bei 0° (V. MEYER, PETRENKO, *B.* 25, 3308). — Öl. Kp: 113—115°.

1.4-Dichlor-butan, Tetramethylendichlorid $C_4H_8Cl_2 = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Destillieren von Benzoylpyrrolidin mit PCl_5 (v. BRAUN, BESCHKE, *B.* 39, 4124). Aus Phenyl-δ-chlorbutyläther durch konz. Chlorwasserstoffsäure im Rohr bei mindestens 130° (v. BRAUN, BESCHKE, *B.* 39, 4361). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp: 161—163°, Kp_{19}: 53—54°.

2.2-Dichlor-butan, Methyläthyldichlormethan $C_4H_8Cl_2 = C_2H_5\cdot CCl_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyläthylketon und PCl_5 (BRUYLANTS, *B.* 8, 412). — Flüssig. F: —74° (DUPONT, *C. r.* 148, 1522). Kp: 95—97° (BR.), 102—104° (D.). n_D: 1,4295 (D.). Gibt mit alkoholischem Kali Chlorbutylen $CH_2:CCl\cdot C_2H_5$ und Äthylacetylen $CH\,\vdots\,C\cdot C_2H_5$.

2.3-Dichlor-butan $C_4H_8Cl_2 = CH_3\cdot CHCl\cdot CHCl\cdot CH_3$. *B.* Aus $CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_3$ und Chlor (SCHESCHUKOW, Ж. 17, 509). Beim Erwärmen von 1-Chlorbutan mit $SbCl_5$ (V. MEYER, MÜLLER, *J. pr.* [2] 46, 186). — Flüssig. Kp: 115—120° (M., M.). Kp: 112—114°. D^0: 1,126. D^{18}: 1,107 (SCH.).

1.2.3-Trichlor-butan $C_4H_7Cl_3 = CH_3\cdot CHCl\cdot CHCl\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 1-Chlorbuten-(2) durch Einw. von Chlor in Chloroform (CHARON, *A. ch.* [7] 17, 230). — Flüssig. Kp_{32}: 79—80°. D^0: 1,3241.

1.2.2.3-Tetrachlor-butan $C_4H_6Cl_4 = CH_3\cdot CHCl\cdot CCl_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Trichlorbutylalkohol und PCl_5 (GARZAROLLI-THURNLACKH, *A.* 213, 372). — Kp_{10}: 85°. Riecht nach Terpenhydrochlorid.

1.2.3.4-Tetrachlor-butan, Erythrentetrachlorid $C_4H_6Cl_4 = CH_2Cl\cdot CHCl\cdot CHCl\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Divinyl C_4H_6 und Chlor (gelöst in CCl_4) (HENNINGER, *A. ch.* [6] 7, 229). Beim Behandeln von Erythrit mit PCl_5 (H.). — Lange, stark riechende Prismen. F: 72,5° bis 73°. Kp_{40}: 130—140°.

1-Brom-butan, n-Butylbromid, prim.-Butylbromid $C_4H_9Br = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Aus n-Butylalkohol und HBr (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 161) beim Erwärmen schon unter normalem Druck (FOURNIER, *Bl.* [3] 35, 623). — Kp_{744}: 100,4°; spez. Gew: 1,3050 bei 0°, 1,2792 bei 20°, 1,2571 bei 40° (LIEBEN, ROSSI). Kp: 99,88° (korr.); spez. Gew.: 1,305 bei 0°, 1,299 bei 20° (LINNEMANN, *A.* 161, 198). — Beim Erhitzen mit Brom auf 150° entsteht bei 166—167° siedendes Dibrombutan $CH_3\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Br$ (?). Wird beim Erhitzen mit jodhaltigem Brom auf 240—260° fast glatt in HBr und C_2Br_4 gespalten (MERZ, WEITH, *B.* 11, 2244).

2-Brom-butan, sek.-Butylbromid $C_4H_9Br = CH_3\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus Butanol-(2) und HBr (V. MEYER, MÜLLER, *J. pr.* [2] 46, 183). Man destilliert langsam ein Gemisch aus 3 Mol.-Gew. wäßr. Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) und 1 Mol.-Gew. sek.-Butylalkohol (NORRIS, *Am.* 38, 640). Aus sek.-Butylalkohol durch Erhitzen mit Phosphortribromid (NORRIS, GREEN, JOHNSON, *Am.* 26, 308). Man läßt 1 Mol.-Gew. PBr_3 in 2 Mol.-Gew. auf 0° abgekühlten sek.-Butylalkohol eintropfen, erhitzt die Masse nach 12-stündigem Stehen auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der HBr-Entwicklung und zersetzt sie durch Eiswasser (FREUNDLER, DUMOND, *C. r.* 141, 831; *Bl.* [3] 35, 110). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 90—93° (M., M.), 89—90° (BENTLEY, *Soc.* 67, 265), 91—92° (F., D.), 91,3° (korr.); D_4^{20}: 1,2507 (N., G., J.). $n_D^{25,5}$: 1,4344 (WENDELL, *Am.* 26, 308). — Beim Erwärmen mit Brom und Eisen entsteht 2.3-Dibrombutan (M., M.). Liefert bei der Kondensation seiner Mg-Verbindung mit Polyoxymethylen d.l-Amylalkohol $C_2H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$ (F., D.).

2.3-Dichlor-1-brom-butan $C_4H_7Cl_2Br = CH_3\cdot CHCl\cdot CHCl\cdot CH_2Br$. *B.* Aus 1-Brombuten-(2) und Chlor in Chloroform (CHARON, *A. ch.* [7] 17, 238). — Flüssig. Kp_{21}: 87—88°. D^0: 1,6302.

1.2-Dibrom-butan, α-Butylendibromid $C_4H_8Br_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Buten-(1) und Brom (WURTZ, *A.* 152, 23). Aus n-Butylbromid und Brom bei 150° (LINNEMANN, *A.* 161, 199). Beim Erhitzen von 1-Chlorbutan mit Brom und Eisendraht auf 100° (HERZFELDER, *B.* 26, 1260). Aus Äthylacetylen und konz. Bromwasserstoffsäure bei 100° (REBOUL, *B.* 24 Ref., 905). Bei der Einw. von HBr auf Cyclopropyl-carbinol (DEMJANOW, FORTUNATOW, *C.* 1908 I, 818). — *Darst.* Man stellt ein Gemisch von 1-Brombutan, $^1/_2$ Vol. Brom und Wasser an die Sonne (REBOUL, *Bl.* [3] 7, 125). — Kp: 165,6—166°; D^0: 1,876 (WURTZ); D^0: 1,8503; D^{20}_0: 1.8204 (GRABOWSKY, SAIZEW, *A.* 179, 332). — Gibt mit Natrium Buten-(1). Mit alkoholischem Kali entstehen $C_2H_5\cdot CBr:CH_2$ und $C_2H_5\cdot C\vdots CH$. Geht beim Erhitzen auf 215—220° teilweise in Pseudobutylenbromid $CH_3\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_3$ über (FAWORSKI, *A.* 354, 371; *C.* 1908 I, 1041).

1.3-Dibrom-butan $C_4H_8Br_2 = CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Pseudobutylenbromid $CH_3\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_3$ beim Erhitzen im Rohr auf 220—230° (FAWORSKI, *A.* 354, 372; *C.* 1908 I, 1041). Aus $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ oder $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ und rauchender Bromwasserstoffsäure (DEMJANOW, Ж. 24, 351). Aus Cyclobutanol und rauchender Bromwasserstoffsäure (PERKIN, *Soc.* 65, 962). Bei der Einw. von HBr auf Cyclopropylcarbinol (DEMJANOW, FORTUNATOW, *C.* 1908 I, 818). Aus Methylcyclopropan und Brom bei Ausschluß von Licht als Hauptprodukt (DEMJANOW, *C.* 1902 I, 1277). — *Darst.* Aus β-Butylenglykol und Bromwasserstoffsäure (FRANKE, KOHN, *M.* 28, 743). — Flüssig. Kp: 174—175°; Kp_{20}: 71—72° (D., *B.* 28, 22); Kp_{19}: 69,5° (F., K.); Kp: 170—174° (D., *C.* 1902 I, 1277). D^0: 1,829; $D^{18,5}$: 1,807 (D., Ж. 24, 352). — Liefert mit Zinkstaub und Alkohol Methylcyclopropan C_4H_8. Reagiert mit KCN unter Bildung von α-Methyltrimethylencyanid $NC\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN$ (F., K.). Bei der Einw. von Natrium-Acetessigester entstehen Essigsäure, Dehydracetsäure und der Ester

$$\begin{matrix} & CH_3\cdot \dot{C}H\cdot CH_2\cdot \dot{C}H_2 & \\ CH_3\cdot CO\cdot CH & \cdot CO\cdot & CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$$

(A. SSOLONINA, *C.* 1905, I, 144).

1.4-Dibrom-butan, Tetramethylendibromid, Tetramethylenbromid $C_4H_8Br_2 = CH_2Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Tetramethylenglykol mit rauchender Bromwasserstoffsäure (GUSTAVSON, DEMJANOW, *J. pr.* [2] 39, 543). Aus 1.4-Dimethoxybutan mit kaltgesättigter Bromwasserstoffsäure im Rohr bei 100° (GAUTHIER, *A. ch.* [8] 16, 348). Aus 1.4-Diphenoxybutan durch konz. Bromwasserstoffsäure im Rohr bei 130—140° (v. BRAUN, BESCHKE, *B.* 39, 4362). Durch Erhitzen von Tetramethylenglykoldiacetat mit konz. Bromwasserstoffsäure im Rohr bei Wasserbadtemperatur (HENRY, *C.* 1901 II, 807). — Beim mehrstündigen Erhitzen von Brommethyl-cyclopropan mit HBr im Rohr auf 170° (DALLE, *C.* 1902 I, 913). Bei der Einw. von HBr auf Cyclopropylcarbinol (DEMJANOW, FORTUNATOW, *C.* 1908 I, 818). — Aus Pseudobutylenbromid $CH_3\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_3$ beim Erhitzen im Rohr auf 220—230° (FAWORSKI, *A.* 354, 372; *C.* 1908 I, 1041). — Man erwärmt Benzoylpyrrolidin mit PBr_5 und destilliert das Reaktionsprodukt unter vermindertem Druck (v. BRAUN, BESCHKE, *B.* 39, 4124). — *Darst.* Durch Sättigen des Butandiol-(1.4)-diisoamyläthers bei Wasserbadtemperatur mit HBr (HAMONET, *C. r.* 132, 346; *Bl.* [3] 33, 521).

Farblose Flüssigkeit. F: —20°. Kp_{760}: 197—198° (geringe Zers.); Kp_{15}: 85° (sehr geringe Zers.) (HAMONET); Kp: 198° (HENRY); Kp_{767}: 194—197° (DALLE); Kp_{22}: 110° (GAUTHIER). D^0: 1,8466; $D^{2,5}_0$: 1,8188 (DEMJANOW, Ж. 24, 354); D^{18}: 1,79 (HAMONET); D^{13}: 1,736 (DALLE). — Bei Einw. von Zn und Alkohol entsteht Butan (HAMONET, *C. r.* 132, 789). Liefert bei der Einw. von Mg ein Gemisch von Mg-Verbindungen, welches bei der Behandlung mit CO_2 in Adipinsäure und Sebacinsäure übergeführt wird (GAUTHIER).

2.2-Dibrom-butan $C_4H_8Br_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CBr_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben Brombutylen (Kp: 83—84°) beim Schütteln von (1 Vol.) $CH_3\cdot C\vdots C\cdot CH_3$ mit (3 Vol.) Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) (WISLICENUS, HÖLZ, *A.* 250, 232). Entsteht auch aus Brombutylen $CH_3\cdot CH:CBr\cdot CH_3$ und überschüssiger Bromwasserstoffsäure (W., H.). — Öl. Kp: 144° bis 145°. Liefert, mit Wasser auf 160° erhitzt, Methyläthylketon.

2.3-Dibrom-butan, β-Butylendibromid, Pseudobutylendibromid $C_4H_8Br_2 = CH_3\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus Pseudobutylen und Brom (WURTZ, *A.* 144, 236; WISLICENUS, SCHMIDT, *A.* 313, 210). Beim Bromieren von Butan (CARIUS, *A.* 126, 215). Beim Erwärmen von 1- oder 2-Brombutan mit Brom und Eisendraht (V. MEYER, MÜLLER, *J. pr.* [2] 46, 181). Aus α-Butylenbromid $CH_3\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Br$ beim Erhitzen im Rohr auf 215—220°, neben anderen Produkten (FAWORSKI, *A.* 354, 371; *C.* 1908 I. 1041). — Kp: ca. 158°; D^0: ca. 1,83 (W.). — Geht beim Erhitzen teilweise in β-Methyltrimethylenbromid und Tetramethylenbromid über (FAWORSKI, *A.* 354, 372). Einw. von Alkali s. WISLICENUS, SCHMIDT. Wird von Natrium sehr schwierig angegriffen. Zerfällt mit Zinkstaub und Alkohol in HBr und Pseudobutylen (OTTO, MÜHLE, *J. pr.* [2] 51, 519). Zerfällt beim Erhitzen mit 15—20 Vol. Wasser und Bleioxyd auf 140—150° glatt in $PbBr_2$ und Methyl-

äthylketon (ELTEKOW, Ж. 10, 219). Liefert bei der Einw. von Alkalimetallammoniumverbindungen in flüssigem Ammoniak Pseudobutylen neben anderen Produkten (CHABLAY, C. r. 142, 94). Reagiert mit Natracetessigester unter Bildung von $CH_3 \cdot CH:CBr \cdot CH_3$ (A. SSOLONINA, C. 1905 I, 145). Bei der Einw. auf Trimethylamin in Alkohol bei 100° entstehen Brompseudobutylen $CH_3 \cdot CBr:CH \cdot CH_3$ und Hexamethylpseudobutylendiammoniumbromid $Br(CH_3)_3N \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_3Br$ (E. SCHMIDT, KLEINE, A. 337, 95).

Über die beiden theoretisch möglichen *diastereoisomeren Formen* des 2.3-Dibrom-butans liegen folgende Beobachtungen vor:

a) Höher siedende Form. *B.* Man erwärmt Hydrojodangelicasäure mit Sodalösung und leitet das gebildete $\alpha.\beta$-Dimethyl-äthylen vom Kp: +2,5° in abgekühltes, dunkel gehaltenes Brom (WISLICENUS, TALBOT, HENZE, C. 1897 II, 261; A. 313, 241). — Kp_{760}: 161°. Liefert mit alkoh. Kali α-Brom-$\alpha.\beta$-dimethyl-äthylen vom Kp: 85—86°.

b) Niedriger siedende Form. *B.* Man erwärmt Hydrojodtiglinsäure mit Sodalösung und leitet das gebildete $\alpha.\beta$-Dimethyl-äthylen vom Kp: 1,5° in abgekühltes, dunkel gehaltenes Brom (W., T., H.). — Kp_{760}: 158°. Liefert mit alkoh. Kali α-Brom-$\alpha.\beta$-dimethyl-äthylen vom Kp: 93,5°.

1-Chlor-2.3-dibrom-butan $C_4H_7ClBr_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 1-Chlorbuten-(2) und Brom in Chloroform (CHARON, A. ch. [7] 17, 231). — Flüssig. Kp_{15}: 93—94°. D^0: 1,9478.

1.1-Dichlor-2.3-dibrom-butan $C_4H_6Cl_2Br_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHCl_2$. *B.* Aus 1.1-Dichlorbuten-(2) und Brom (NEWBURY, Am. 5, 113). — Zersetzt sich oberhalb 100°. Geht bei längerem Kochen mit verd. Pottaschelösung in die Verbindung C_4H_6OClBr (Kp: 115—120°) über.

Dichlordibrombutan $C_4H_6Cl_2Br_2$. *B.* Aus Cyclobutendichlorid, Brom und Eisenpulver neben Dichlortribrombutan und Dichlortetrabrombutan (WILLSTÄTTER, BRUCE, B. 40, 3991). — Kp_{12}: 120—125°. D_4^{0}: 2,1 (annähernd rein).

1.2.2-Tribrom-butan $C_4H_7Br_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CBr_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Aus $C_2H_5 \cdot CBr:CH_2$ und Brom (REBOUL, C. r. 113, 592). — Kp_{40}: 112—115°. D^{17}: 2,136.

1.2.3-Tribrom-butan $C_4H_7Br_3 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. *B.* Aus 1-Brombuten-(2) und Brom in Chloroform (CHARON, A. ch. [7] 17, 239). — Campherartig riechende Flüssigkeit. Kp_{21}: 113—114°. D^0: 2,2195.

1.2.4-Tribrom-butan $C_4H_7Br_3 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. Man behandelt die Verbindung $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$ bei 100° mit HBr-Gas, bis sich kein CH_3Br mehr entwickelt, sättigt die Flüssigkeit sodann bei 0° mit HBr und erhitzt sie im Rohr auf 100° (LESPIEAU, PARISELLE, C. r. 146, 1035). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{12}: 112—113°. Liefert bei der Einw. von fester Kalilauge in der Siedehitze 2.4-Dibrombuten-(1).

1.3.3-Tribrom-butan (?) $C_4H_7Br_3 = CH_3 \cdot CBr_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ (?). Als Nebenprodukt aus Methyltrimethylen und Brom bei Ausschluß von Luft (DEMJANOW, C. 1902 I, 1277). — Kp: 174—185°.

2.2.3-Tribrom-butan $C_4H_7Br_3 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CBr_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Eintröpfeln von (1 Mol.-Gew.) Brom in stark gekühltes Brombutylen $CH_3 \cdot CH:CBr \cdot CH_3$ (WISLICENUS, HÖLZ, A. 250, 237). — Kp: 204—208° (fast unzersetzt). Kp_{11}: 83—85° (WISLICENUS, SCHMIDT, A. 313, 226). Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Natriumäthylatlösung trans-Dimethylacetylendibromid (W., Sch.) Mit Zink entsteht Brombutylen (Kp: 87—88°).

Dichlortribrombutan $C_4H_5Cl_2Br_3$. *B.* Bei Einw. von Brom und Eisenpulver auf Cyclobutendichlorid als Hauptprodukt (WILLSTÄTTER, BRUCE, B. 40, 3991). — Schwach riechendes Öl. Kp_{16-18}: 154—158°. D_4^0: 2,47. Mischbar mit org. Solvenzien.

1.1.2.2-Tetrabrom-butan, Butintetrabromid $C_4H_6Br_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CBr_2 \cdot CHBr_2$. *B.* Aus Butin-(1) und Brom neben Butindibromid (BRUYLANTS, B. 8, 412; DUPONT, C. r. 148, 1523). — Krystallinisch. Sublimiert bei 200°, ohne zu schmelzen.

1.1.4.4-(oder weniger wahrscheinlich 1.1.2.4-)**Tetrabrom-butan** $C_4H_6Br_4 = CHBr_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr_2$ (oder $CHBr_2 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$). *B.* Aus Cyclobutendibromid, Brom und Eisenpulver (neben Hexabromcyclobutan) oder aus Cyclobutendijodid und Brom (WILLSTÄTTER, BRUCE, B. 40, 3992). — Farbloses, angenehm campherartig riechendes Öl. Kp_{10}: 138—145° (nicht ganz rein). D_4^0: 2,562; D_4^{20}: 2,529. Mischbar mit Äther, Chloroform, Benzol, nicht mit Alkoholen, aber in ihnen leicht löslich. n_D^{20}: 1,60771. — Gibt mit Brom und Eisenpulver unter Verlust von HBr ein öliges Reaktionsprodukt neben etwas Hexabromcyclobutan. Spaltet mit methylalkoh. Kali 2 HBr ab unter Bildung eines ungesättigten Dibromides $C_4H_4Br_2$.

1.2.2.3-Tetrabrom-butan $C_4H_6Br_4 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CBr_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Aus Butadien-(1.2) und Brom (NORTON, NOYES, Am. 10, 430). — Bleibt bei —17° flüssig.

1.2.3.4-Tetrabrom-butane, Butadien-(1.3)-tetrabromide $C_4H_6Br_4 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_2Br$.

a) Hochschmelzende Verbindung [F: ca. 118°]. Zur Konfiguration vgl. Perkin, Simonsen, *Soc.* **87**, 857. — *B.* Bei der Einw. von Brom auf Butadien-(1.3) entstehen zwei Tetrabromide, die man durch kaltes Ligroin trennt (Ciamician, Magnaghi, *B.* **19**, 570; **20**, 3064; s. auch Demjanow, Ж. **24**, 349; Thiele, *A.* **308**, 338; Willstätter, v. Schmädel, *B.* **38**, 1997; W., Bruce, *B.* **40**, 3987; vgl. ferner Caventou, *A.* **127**, 95; *B.* **6**, 70; Henninger, *B.* **6**, 70; Helbing, *A.* **172**, 291). Ungelöst bleibt das hochschmelzende Tetrabromid. Man erhält das niedrigschmelzende Tetrabromid (s. unten) aus dem Filtrat des hochschmelzenden durch Eindampfen, Ausfrieren des Rückstandes und Umkrystallisieren aus Petroläther (Ciamician, Magnanini, *B.* **21**, 1431). — Bei der Bromierung von festem 1.4-Dibrombuten-(2) (Griner, *C. r.* **117**, 553) neben dem niedriger schmelzenden Isomeren (Thiele, *A.* **308**, 341). — Beim Erhitzen von Hydrofuranbromid $\begin{matrix}CHBr\cdot CH_2\\ \vdots \\ CHBr\cdot CH_2\end{matrix}\Big\rangle O$ mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 110° (Grimaux, Cloëz, *Bl.* [3] **3**, 417). — Entsteht in kleiner Menge aus Erythrit und PBr_5 (Colson, *Bl.* [2] **48**, 53). Aus Erythrittetraacetat und HBr-gesättigtem Eisessig bei 160° neben anderen Produkten (Perkin, Simonsen, *Soc.* **87**, 859).

Monokline (La Valle, *B.* **21**, 1432) Nadeln (aus Alkohol); Nadeln (aus Ligroin) (Willstätter, v. Schmädel). F: 118—119° (Ciamician, Magnaghi, *B.* **19**, 570), 116° (Grimaux, Cloëz, *Bl.* [2] **48**, 21), 117° (Thiele, W., v. Schm.), 118° (Perkin, Simonsen). Siedet nicht unzersetzt bei 260—270°; wandelt sich hierbei teilweise in das niedrigschmelzende Isomere um. Kp_{60}: 180—181° (Ciamician, Magnanini). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Fast unlöslich in kaltem Alkohol (von 85%); löslich in 20 Tln. siedendem Alkohol (G., Cl.). Unlöslich in kaltem Ligroin und kaltem Petroläther. — Wird von alkoholischem Kali in Dibromerythren $C_4H_4Br_2$ und HBr zerlegt (G., Cl., *Bl.* [2] **48**, 33). Beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure und festem $AgNO_3$ entsteht ein flüssiges Öl $C_4H_5Br_2(NO_2)(NO_3)_2$ (?) vom spez. Gew. 1,80—1,82, das sich in NH_3, aber nicht in Wasser löst (Colson, *Bl.* [2] **48**, 56). Wird durch ein heißes Gemisch von Zinkstaub und Alkohol leicht in Butadien-(1.3) verwandelt (Thiele, *A.* **308**, 339).

b) Niedrigschmelzende Verbindung [F: ca. 38°]. Zur Konstitution und Konfiguration vgl. Ciamician, *B.* **20**, 3064; Perkin, Simonsen, *Soc.* **87**, 857. — *B.* Über die Bildung aus Butadien-(1.3) und Brom s. oben bei dem hochschmelzenden Isomeren. Die hochschmelzende Verbindung wandelt sich bei der Destillation teilweise in die niedrigschmelzende um (Grimaux, Cloëz, *Bl.* [2] **48**, 32). Bildet sich beim Bromieren des 1.4-Dibrombutens-(2) mit der berechneten Menge Brom neben dem hochschmelzenden Isomeren (Thiele, *A.* **308**, 341). Durch Bromieren von flüssigem 1.4-Dibrombuten-(2) (Griner, *C. r.* **117**, 553). — Rhombische (La Valle, *B.* **19**, 572) Tafeln aus Petroläther. F: 37,5° (Gr., Cl.), 38—39° (Ciamician, Magnaghi, *B.* **19**, 571), 36—37° (Thiele), 40—41° (Willstätter, Bruce, *B.* **40**, 3987). Riecht campherartig. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin. — Verhält sich gegen alkoholisches Kali wie das hochschmelzende Isomere.

2.2.3.3-Tetrabrom-butan, Dimethylacetylentetrabromid $C_4H_6Br_4 = CH_3\cdot CBr_2\cdot CBr_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Dimethylacetylen und Brom in der Kälte (Faworski, *J. pr.* [2] **42**, 144). Aus den beiden stereoisomeren Dimethylacetylendibromiden und überschüssigem Brom (Wislicenus, Schmidt, *A.* **313**, 225, 226). Durch Einw. von Bromwasser auf C.C-Dimethyl-N-amino-osotriazol (v. Pechmann, Bauer, *B.* **42**, 668). — Krystallisiert (aus Ligroin) bei Zimmertemperatur in tetragonalen (Fedorow, *J. pr.* [2] **42**, 145), bei —10° in rhombischen Krystallen, die aber rasch trübe werden. Beide Formen schmelzen bei 230°, sind in Alkohol fast unlöslich, aber sehr leicht löslich in Ligroin (Faworski). Krystalle (aus Äther oder Petroläther); F: 243° (W., Sch.). F: 237° (Dilthey, *B.* **34**, 2119). Prismen (aus Äther-Ligroin); F: 230° (v. P., B.).

1.4-Dichlor-1.2.3.4-tetrabrom-butan $C_4H_4Cl_2Br_4 = CHClBr\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CHClBr$. *B.* Als Hauptprodukt aus Cyclobutendichlorid, Brom und Eisenpulver, neben Dichlordibrombutan und Dichlortribrombutan (Willstätter, Bruce, *B.* **40**, 3991). — Kp_{21}: 176—185°. D_4^0: 2,69 (nicht ganz rein).

1.1.2.3.4-Pentabrom-butan $C_4H_5Br_5 = CHBr_2\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. *B.* Aus 1-Brombutadien-(1.3) und 2 Mol. Brom (Willstätter, Bruce, *B.* **40**, 3995). — Farbloses, schweres, schwach stechend riechendes Öl. Kp_{10}: 165—170°. D_4^0: 2,78. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol; mischbar mit Äther und Chloroform.

Ist ein Gemisch von zwei krystallisierenden anscheinend stereoisomeren Formen: Prismen vom F: 108° (aus Alkohol), in Petroläther leichter lösliche rhombenförmige Täfelchen vom F: 57—58° (aus Holzgeist).

1.2.3.4.x.x-Hexabrom-butan $C_4H_4Br_6$. *B.* Aus Dibromerythren $C_4H_4Br_2$, das aus 1.2.3.4-Tetrabrom-butan durch alkoholisches Kali entsteht, und Brom (GRIMAUX, CLOËZ, *Bl.* [2] **48**, 34). — Perlmutterglänzende Tafeln. Schmilzt unter Schwärzung bei 170°. Sehr wenig löslich in Äther.

1.2.3.4.x.x-Hexabrom-butan, „Erythrenhexabromid" $C_4H_4Br_6$. *B.* Beim Erhitzen von 1.2.3.4-Tetrabrom-butan mit Brom auf 175—180° entsteht ein flüssiges Bromid $C_4H_4Br_6$ und in kleiner Menge ein festes (COLSON, *Bl.* [2] **48**, 53).

a) Flüssiges Bromid. D^{15}: 2,9. Sehr leicht löslich in Äther und Chloroform, sehr wenig in Alkohol. Liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 130° Erythritsäure $C_4H_8O_5$ (?).

b) Festes Bromid. Perlmutterglänzende Blättchen. F: 169°. D: 3,4. Wenig löslich in Alkohol und Äther (COLSON, *Bl.* [2] **48**, 53).

1-Jod-butan, n-Butyljodid, prim.-Butyljodid $C_4H_9I = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2I$. *B.* Aus Normalbutylalkohol und Jodwasserstoff (LINNEMANN, *A.* **161**, 196). — $Kp_{738,3}$: 129,6°; D^0: 1,643; D^{20}: 1,6136; D^{40}: 1,5894 (LIEBEN, ROSSI, *A.* **158**, 163). $Kp_{745,4}$: 130,4° bis 131,4°; D^{20}_4: 1,6166 (BRÜHL, *A.* **203**, 21). Kp: 129,9°; D^0: 1,6474; Ausdehnung: DOBRINER, *A.* **243**, 26. Spez. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* **2**, 648. n_α^{20}: 1,49601; n^{20}: 1,50006; n_γ^{20}: 1,51844 (BRÜHL). — Liefert bei sehr tiefer Temp. mit Chlor ein Jodidchlorid (THIELE, PETER, *B.* **38**, 2846). Wird von ICl_3 bei 250° glatt in Perchloräthan übergeführt (KRAFFT, *B.* **10**, 805).

2-Jod-butan, sek.-Butyljodid, Methyläthylcarbinjodid $C_4H_9I = C_2H_5\cdot CHI\cdot CH_3$. *B.* Aus Buten-(1) (WURTZ, *A.* **152**, 23), oder Buten-(2) (DE LUYNES, *A.* **132**, 276) und HI. Aus Erythrit und HI (DE LUYNES, *Bl.* [2] **2**, 3). Aus Äthylchlordiäthyläther $CH_2Cl\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_3$ und HI bei 140° (LIEBEN, *A.* **150**, 96). Man destilliert langsam ein Gemisch aus 3 Mol.-Gew. wäßr. Jodwasserstoffsäure (D: 1,70) und 1 Mol.-Gew. sek.-Butylalkohol (NORRIS, *Am.* **38**, 640). Aus sek.-Butylalkohol durch Einw. von Jod und rotem Phosphor (CLARKE, *Am. Soc.* **30**, 1149). Beim Behandeln von Quecksilber-di-sek.-butyl in Äther mit Jod (TAFEL, *B.* **39**, 3631). — Kp: 117—118° (DE LUYNES); Kp: 119—120° bei 758,3 mm Hg (auf 0° reduziert) (LIEBEN); Kp_{743}: 118—119° (T.). D_0^0: 1,6263; D_0^{20}: 1,5952; D_0^{50}: 1,5787 (reduziert auf das Vakuum) (LIEBEN). — Wird durch kurzes Kochen mit Wasser nicht angegriffen (SCHESCHUKOW, Ж. **18**, 211; NEF, *A.* **318**, 23 Anm.), bei längerem Kochen langsam zersetzt (IPATJEW, SDZITOWECKI, *B.* **40**, 1829; *C.* **1908** I, 114). Liefert beim Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 80° Butan, auf 160° und höher Propan (KLUGE, *A.* **282**, 227).

1.3-Dijod-butan $C_4H_8I_2 = CH_3\cdot CHI\cdot CH_2\cdot CH_2I$. *B.* Aus β-Butylenglykol $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ und HI (WURTZ, *Bl.* [2] **41**, 362). — Siedet im Vakuum bei 115—116°. Spez. Gew.: 2,291.

1.4-Dijod-butan $C_4H_8I_2 = CH_2I\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2I$. *B.* Entsteht in fast theoretischer Ausbeute durch Sättigung des Butandiol-(1.4)-diisoamyläthers bei gewöhnlicher Temperatur mit HI (HAMONET, *C. r.* **132**, 346). Beim Erhitzen von Jodbutyl-phenyl-äther mit konz. Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 100° (v. BRAUN, BESCHKE, *B.* **39**, 4362). — F: +5,8° (HAMONET, *Bl.* [3] **33**, 521). Kp_{12}: 120—125° (v. B., B.); Kp_{15}: 125—126° (unter Zers.); D^{18}: 2,307 (H.). Bleibt beim Aufbewahren nicht farblos (H.). — Beim Erhitzen mit Zink entsteht Äthylen (HAMONET, *C. r.* **132**, 789).

2-Brom-2-nitroso-butan $C_4H_8ONBr = CH_3\cdot CBr(NO)\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Zufügen von (ca. 25 g) Brom zu einer gekühlten, mit 10 g Pyridin versetzten Lösung von 20 g Methyläthylketoxim in 200 ccm Wasser, bis die Farbe der Lösung rein blau erscheint (PILOTY, STOCK, *B.* **35**, 3095). — Tief blaues, scharf riechendes Öl; Kp_{19}: 28°; Kp_{307}: 90° (unter Zers.). D^{22}: 1,360. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich.

1-Nitro-butan $C_4H_9O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NO_2$. *B.* Aus Normalbutyljodid und Silbernitrit (ZÜBLIN, *B.* **10**, 2083). Beim Erhitzen von Kaliumäthylsulfat mit Kalium- oder Natriumnitrit in Kohlensäureatmosphäre, neben anderen Produkten (RÂY, NEOGI, *Soc.* **89**, 1902). — Kp: 151—152° (korr.). Spez. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* **2**, 656.

2-Nitro-butan $C_4H_9O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus sek.-Butyljodid und Silbernitrit (V. MEYER, LOCHER, *A.* **180**, 134). Man läßt eine ätherische Lösung von Zinkäthyl einige Stunden mit 1.1-Bromnitroäthan (BEWAD, Ж. **20**, 133; *J. pr.* [2] **48**, 356) oder mit 1.1.1-Dibromnitroäthan (B., Ж. **21**, 49; *J. pr.* [2] **48**, 372) stehen und gießt das Produkt in eiskaltes Wasser. Entsteht auch (neben anderen Produkten) bei der Einw. von Zinkäthyl in Äther auf Nitroäthan und Zers. des erhaltenen Produktes durch Eiswasser (BEWAD, Ж. **32**, 463; *J. pr.* [2] **63**, 194). — Kp_{747}: 138—139°. D^0: 0,9877 (B.).

1-Chlor-2-nitro-butan $C_4H_8O_2NCl = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(NO_2)\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Nitrobutylalkohol und PCl_5 (PAUWELS, *C.* **1898** I, 193). — Gelbgrüne Flüssigkeit. Kp_{760}: 190°. D^{21}: 1,165.

1-Brom-1-nitro-butan $C_4H_8O_2NBr = C_3H_7\cdot CHBr\cdot NO_2$. Kp: 180—181° (korr.) (ZÜBLIN, *B.* **10**, 2085).

2-Brom-2-nitro-butan $C_4H_8O_2NBr = CH_3\cdot CBr(NO_2)\cdot C_2H_5$. — Flüssig. Siedet unter starker Zersetzung bei 173—176°. D^0: 1,5364 (BEWAD, *J. pr.* [2] **48**, 374). — Gibt mit molekularem Silber und absol. Äther das symm. tertiäre Dinitrooctan $(CH_3)(C_2H_5)C(NO_2\cdot C(NO_2)(C_2H_5)(CH_3)$ (B., *B.* **39**, 1236).

1.1-Dibrom-1-nitro-butan $C_4H_7O_2NBr_2 = C_3H_7\cdot CBr_2(NO_2)$. Kp: 203—204° (korr.) (ZÜBLIN, *B.* **10**, 2085).

2-Nitroso-2-nitro-butan, Butylpseudonitrol $C_4H_8O_3N_2 = CH_3\cdot C(NO_2)(NO)\cdot C_2H_5$. *B.* Man löst 2-Nitrobutan in Kalilauge und Kaliumnitrit und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an (v. MEYER, LOCHER, *A.* **180**, 136). Aus 2-Brom-2-nitrosopropan und Silbernitrit in Äther (PILOTY, STOCK, *B.* **35**, 3096). Beim Stehenlassen einer ätherischen Lösung von Methyläthylketoxim $CH_3\cdot C(C_2H_5):N\cdot OH$ mit NO_2 (SCHOLL, *B.* **21**, 506). — Weißes Pulver; krystallisiert aus Chloroform in Prismen. Schmilzt bei 58° zur blauen Flüssigkeit. In Wasser und Alkalien unlöslich. Kryoskopische Untersuchung in wasserfreier Blausäure: P., St., *B.* **35**, 3100.

1.1-Dinitro-butan $C_4H_8O_4N_2 = C_3H_7\cdot CH(NO_2)_2$. *B.* Man löst 1.1-Bromnitrobutan und KNO_2 in wäßriger Kalilauge und versetzt mit verdünnter Schwefelsäure (ZÜBLIN, *B.* **10**, 2085). Entsteht neben anderen Verbindungen beim Erwärmen von Hexanon-(2) mit Salpetersäure (D: 1,38) (FILETI, PONZIO, *G.* **25** I, 243). Neben Acetylbutyryl aus Methylbutylcarbinol mittels HNO_3 (PONZIO, *G.* **31** I, 405). Aus (in rohem Capron enthaltenem) Valeron $(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_2CO$ bei der Einw. von Salpetersäure (CHANCEL, *C. r.* **94**, 401). Beim Behandeln von Propylacetessigsäure-Äthylester $CH_3\cdot CO\cdot CH(C_3H_7)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ mit Salpetersäure (spez. Gew.: 1,35) (CHANCEL, *C. r.* **96**, 1470). — Öl. Siedet unter teilweiser Zersetzung gegen 197°; D_4^{15}: 1,205 (CHANCEL). Die Salze sind nicht explosiv.

$K\cdot C_4H_7O_4N_2$. Goldgelbe Blättchen oder Tafeln. 1 Tl. löst sich bei 0° in 40,3 Tln. Wasser, bei 20° in 21,71 Tln. und bei 40° in 12,2 Tln. Wasser (CHANCEL). Liefert mit Wasser bei 105—110° NH_3, KNO_2 und Kaliumbutyrat (PONZIO, *G.* **33** I, 415). — $Ag\cdot C_4H_7O_4N_2$. Tiefgelbe Blätter (aus heißem Wasser) mit blauviolettem Dichroismus.

2.2-Dinitro-butan $C_4H_8O_4N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(NO_2)_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Butylpseudonitrol für sich, oder beim Oxydieren desselben mit Chromsäure (V. MEYER, *B.* **9**, 701). Vgl. ferner: BREDT, *B.* **15**, 2324. — Indifferentes Öl. Kp: 199° (korr.). Gibt mit Zinn und HCl Hydroxylamin und das Keton $CH_3\cdot CO\cdot C_2H_5$.

1-Brom-1.1-dinitro-butan $C_4H_7O_4N_2Br = C_3H_7\cdot CBr(NO_2)_2$. Nicht flüchtiges Öl (ZÜBLIN, *B.* **10**, 2086).

2. ***2-Methyl-propan, Isobutan, Trimethylmethan*** $C_4H_{10} = (CH_3)_3CH$. *V.* Im rumänischen (PONI, *C.* **1902** II, 1370) und kanadischen (s. ENGLER, v. HÖFER, Das Erdöl, Bd. I [Leipzig 1913], S. 240) Petroleum. — *B.* Tertiäres Butyljodid wird allmählich auf mit Wasser überdecktes Zink gegossen (BUTLEROW, *A.* **144**, 10). Durch Reduktion von Isobutyljodid mit Zn und verd. Alkohol (NOYES, PHILIPPS, *Am. Soc.* **30**, 142). Aus Isobutylchlorid durch Na- oder Ca-Ammonium, gelöst in flüssigem Ammoniak (LEBEAU, *C.* **1906** II, 291). Durch Erhitzen von 9,9 Tln. Isobutyljodid mit 2,4 Tln. $AlCl_3$ auf 120° (KÖHNLEIN, *B.* **16**, 562). — Gas. Kp: —17° bei 747,3 mm Hg (auf 0° reduziert) (B.); Kp: —11,5° (N., P.); Kp_{757}: —10,5° (L.). 1 Vol. Wasser löst bei 17° und 772 mm Druck 0,13 Volume, 1 Vol. Alkohol bei 17° und 775 mm 13,2 Vol., 1 Vol. Äther bei 18° und 773 mm 27,9 Vol., 1 Vol. Chloroform bei 17° und 768 mm 39,5 Vol. (LEBEAU). Verbrennungswärme bei konst. Druck: 687,19 Cal. (THOMSEN, *Thermochem. Untersuch.* **4**, 54; *Ph. Ch.* **52**, 343). Verhältnis der spez. Wärmen: DANIEL, PIERRON, *Bl.* [3] **21**, 801. Kritische Temp.: LEBEAU. — Liefert bei der Einw. von Chlor zunächst tertiäres Butylchlorid (BUTLEROW, *A.* **144**, 17). Mit Chlorjod entsteht schließlich CCl_4 und C_2Cl_6 (vgl. KRAFFT, MERZ, *B.* **8**, 1296).

1-Fluor-2-methylpropan, α-Fluor-isobutan, Isobutylfluorid $C_4H_9F = (CH_3)_2CH\cdot CH_2F$. *B.* Aus Isobutyljodid und AgF (MOISSAN, MESLANS, *J.* **1888**, 931; vgl. YOUNG, *Soc.* **39**, 489). — Gas (SEUBERT, *B.* **18**, 2648). Wird bei +16° flüssig (M., M.).

1-Chlor-2-methylpropan, α-Chlor-isobutan, Isobutylchlorid $C_4H_9Cl = (CH_3)_2CH\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Erhitzen von mit HCl-Gas gesättigtem Isobutylalkohol (LINNEMANN, *A.* **162**, 16), neben etwas tertiärem Butylchlorid (FREUND, *J. pr.* [2] **12**, 31). Aus Isobutylalkohol und PCl_5 (PIERRE, PUCHOT, *A.* **163**, 276). Aus Isobutylamin und NOCl in m-Xylol-

Lösung unter Kühlung auf —15° bis —16° (Ssolonina, *C.* 1898 II, 887). Aus Isobutylamin und Königswasser in geringer Menge neben anderen Produkten (Ssolonina, *C.* 1899 I, 254). — *Darst.*: Isobutylalkohol wird mit HCl gesättigt und auf 130° erhitzt (Mouneyrat, *A. ch.* [7] 20, 530; vgl. Freund, *J. pr.* [2] 12, 26). Durch Einw. von Isobutylalkohol auf PCl_3 in Gegenwart von $ZnCl_2$ (Dehn, Davis, *Am. Soc.* 29, 1332).

Kp: 68,5° (korr.); D^{15}: 0,8798 (L.); D^{15}: 0,88356; D^{25}: 0,87393 (Perkin, *J. pr.* [2] 31, 493); D_4^{68}: 0,8073 (R. Schiff, *B.* 19, 562). Dichte und Ausdehnung: Pierre, Puchot. $n_D^{17,8}$: 1,39701 (Bödtker, *Bl.* [3] 31, 966). Viscosität: Thorpe, Rodger, *Transact. Royal Soc.* *A* 185, 486. Verbrennungswärme für dampfförmiges C_4H_9Cl bei konst. Druck 650,09 Cal. (Thomsen, *Ph. Ch.* 52, 343; vgl. *Thermochem. Untersuch.* 4, 95). Spez. Wärme bei 20°: 0,451 (Timofejew, *C.* 1905 II, 429).

Dissoziiert beim Durchleiten durch ein mit Bimsstein gefülltes, auf 500° erhitztes Rohr völlig in Isobutylen und HCl, die sich jedoch beim Abkühlen unter Bildung von tert.-Butylchlorid teilweise wieder miteinander vereinigen. Bei noch höherer Temperatur (590° bis 600°) und Anwendung von Ätzkalk erhält man nicht nur Isobutylen und dessen Additionsprodukte, sondern auch mehr oder weniger *β*- (und auch Spuren von *α*-) Butylen (Nef, *A.* 318, 21). Zerfällt beim Überleiten über gefällte, unterhalb Rotglut entwässerte Tonerde bei 250—350° in HCl und Isobutylen (Senderens, *C. r.* 146, 1213; *Bl.* [4] 3, 827). Liefert beim Überleiten über wasserfreies $BaCl_2$ bei 300° HCl und Isobutylen (Sabatier, Mailhe, *C. r.* 141, 238). Reagiert mit wasserfreiem $AlCl_3$ bei —10° nicht; oberhalb 0° entwickelt sich HCl und Isobutylen, während sich das $AlCl_3$ zu einer dunkelgefärbten Flüssigkeit [Isobutylaluminiumverbindung (?)] löst, die beim Erhitzen weiter Isobutylen liefert (Mouneyrat, *A. ch.* [7] 20, 530; S., M.). Spaltet mit wasserfreiem $FeCl_3$ bei 300° HCl, aber kein Isobutylen ab; das $FeCl_3$ verwandelt sich in eine dunkle, feste Masse [Isobutyleisenverbindung (?)], die in Wasser und selbst in Säuren nahezu unlöslich ist (S., M.). — Beim Überleiten über reduziertes Nickel mit überschüssigem Wasserstoff erfolgt nicht Bildung von Isobutan, sondern von 240° ab Spaltung in Isobutylen und HCl (Sabatier, Mailhe, *C. r.* 138, 407). Bei 7-stündigem Erhitzen mit Mg im Rohr auf 260° entstehen Wasserstoff, Diisobutyl und ein festes Prod., das mit Wasser Wasserstoff, Butan, Acetylene und Olefine liefert (Spencer, Crewdson, *Soc.* 93, 1825). — Beim Erhitzen mit Brom und Eisendraht entsteht Isobutylenbromid (Herzfelder, *B.* 26, 1260). — Läßt sich durch Salpetersäure bei 70—100° in Chlornitroisobutan $(CH_3)_2C(NO_2)\cdot CH_2Cl$ überführen (Konowalow, *C.* 1904 I, 1479; 1906 II, 1552). — Gibt beim Erhitzen (7 Stdn.) mit Natriumisobutylat auf 170° Isobutylen und Diisobutyloxyd (Nef, *A.* 318, 6). Liefert bei der Behandlung mit Benzol und $AlCl_3$ als Hauptprod. tertiäres Butylbenzol neben Isobutylbenzol (Bödtker, *Bl.* [3] 31, 966).

2-Chlor-2-methylpropan, β-Chlor-isobutan, tert.-Butylchlorid, Trimethylchlormethan $C_4H_9Cl = (CH_3)_3C\cdot Cl$. *B.* Bildet sich beim Chlorieren von $(CH_3)_3CH$ (Butlerow, *A.* 144, 15). Aus Isobutyljodid und Chlorjod (Linnemann, *A.* 162, 18). Als Nebenprod. neben Isobutylchlorid beim Sättigen von Isobutylalkohol mit HCl-Gas und darauffolgendem Erhitzen des Reaktionsprod. unter Druck (Freund, *J. pr.* [2] 12, 27; vgl. Boedtker, *Bl.* [3] 31, 966). Beim Erhitzen von Isobutylen $(CH_3)_2C:CH_2$ mit Salzsäure auf 100° (Zalessky, *B.* 5, 480; Le Bel, *Bl.* [2] 28, 462) oder beim Einleiten von Isobutylen in höchst gesättigte, wäßrige Salzsäure (Puchot, *A. ch.* [5] 28, 549). Entsteht auch neben anderen Produkten beim Chlorieren des Isobutylens (Pogorshelski, *C.* 1905 I, 667). Durch Einw. von PCl_5 (Butlerow, *J.* 1864, 497; V. Meyer, Müller, *J. pr.* [2] 46, 187) oder PCl_3 auf Trimethylcarbinol (Jaroschenko, *C.* 1897 II, 334). Aus Isobutylamin und NOCl in m-Xylollösung bei —15° bis —20° als Nebenprod. (neben Isobutylchlorid) (Ssolonina, *C.* 1898 II, 888). — *Darst.*: Durch Eis gekühltes, mit ganz wenig Wasser verdünntes [oder geschmolzenes (vgl. Boedtker, *Bl.* [3] 31, 965)] Trimethylcarbinol wird mit HCl-Gas gesättigt (Schramm, *M.* 9, 619). Scheidet sich sofort aus, wenn man 5 g Trimethylcarbinol mit 37 g konz. Chlorwasserstoffsäure mischt (Norris, *Am.* 38, 642).

Kp: 51—52° (korr.) (Perkin, *J. pr.* [2] 31, 493), 52° (Boedtker). D^{15}: 0,84712; D^{25}: 0,83683 (P.). $n_D^{17,4}$: 1,38686 (Boe.). — Liefert beim Destillieren durch Röhren, die mit Bimsstein gefüllt und auf 400—500° erhitzt sind, Isobutylen und HCl neben etwas tert.-Butylchlorid, das durch teilweise Wiedervereinigung der Komponenten entsteht; bei Anwendung von Ätzkalk anstatt Bimssteins erhält man dagegen nur Isobutylen. Bei Temperaturen von 570° an zersetzt sich ein Teil des Isobutylens unter Bildung von Wasserstoff, Sumpfgas und Propylen (Nef, *A.* 318, 24). — Mit 5—6 Vol. Wasser auf 100° erhitzt, geht es leicht in Trimethylcarbinol über (Unterschied von C_3H_5Cl, $C_5H_{11}Cl$) (Butlerow, *A.* 144, 33). Geschwindigkeit der Reaktion mit Wasser: Straus, *A.* 370, 366. — Bei der Einw. von Chlor in diffusem Tageslicht, am Kühler, erhält man die Verbindungen $C_4H_8Cl_2$ (Kp: 105—107°), $C_4H_7Cl_3$ (Kp: 155—157°) und $C_4H_6Cl_4$ (Kp: 210—212°.) Im Sonnenlichte entstehen: $C_4H_4Cl_6$ (flüssig, siedet im Vakuum gegen 115°), sowie 2 Verbindungen

$C_4H_3Cl_7$ (D'OTREPPE DE BOUVETTE, *J.* **1882**, 441): α-$C_4H_3Cl_7$ (F: 34—36°; siedet im Vakuum bei 125—135°) und β-$C_4H_3Cl_7$ (F: 40—42°; siedet im Vakuum bei 135—145°). Beim Erhitzen mit Brom und Eisendraht entsteht Isobutylenbromid (HERZFELDER, *B.* **26**, 1260). Tauscht mit HBr das Chlor teilweise gegen Brom aus (STRAUS, *A.* **370**, **365**). — Vereinigt sich zwischen 5° und 15° mit Mg zu einer Organomagnesiumverbindung. Bei höherer Temperatur überwiegt die Nebenreaktion: $2\,C_4H_9Cl + Mg = MgCl_2 + C_4H_{10} + C_4H_8$ (BOUVEAULT, *C. r.* **138**, 1108). — Liefert bei der Einw. von Benzol und $AlCl_3$ ausschließlich tertiäres Butylbenzol (BOEDTKER, *Bl.* [3] **31**, 965).

1.1-Dichlor-2-methylpropan, α.α-Dichlor-isobutan, Isobutylidenchlorid $C_4H_8Cl_2$ $= (CH_3)_2CH\cdot CHCl_2$. *B.* Aus Isobutyraldehyd und PCl_5 (OECONOMIDES, *Bl.* [2] **35**, 498). Beim Einleiten von Chlor in mit etwas Jod versetztes Diisobutylsulfid (SPRING, LECRENIER, *Bl.* [2] **48**, 626). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 103—105°. Spez. Gew.: 1,0111 bei 12°. Beim Erhitzen mit Ag_2O und Wasser im Rohr entsteht Buttersäure. Liefert beim Erhitzen mit wäßrigem Ammoniak auf 180° α-Chlorisobutylen C_4H_7Cl und andere Verbindungen.

1.2-Dichlor-2-methylpropan, α.β-Dichlor-isobutan, Isobutylendichlorid $C_4H_8Cl_2$ $= (CH_3)_2CCl\cdot CH_2Cl$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf Isobutylen neben anderen Reaktionsprodukten (POGORSHELSKI, *C.* **1905** I, 668). Aus α-Isobutylenchlorhydrin $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2Cl$ und rauchender Chlorwasserstoffsäure bei ca. 60° (HENRY, *C. r.* **142**, 496; *C.* **1906** II, 1178). Beim Eintröpfeln von $SbCl_5$ in gekühltes Isobutylchlorid oder tert.-Butylchlorid (V. MEYER, MÜLLER, *J. pr.* [2] **46**, 186). Bei der Einw. von Chlor im diffusen Tageslicht am Kühler auf tert.-Butylchlorid (D'OTREPPE DE BOUVETTE, *J.* **1882**, 441). — *Darst.* Durch Einleiten von Chlor in Isobutylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ unter Kühlung mit Eiswasser (neben Trichlorisobutan) (MOUNEYRAT, *A. ch.* [7] **20**, 532). — Kp_{760}: 107—108° (P.); Kp: 108° (M.). Gibt beim Erhitzen mit Pottaschelösung α-Isobutylenglykol (P.).

1.1.1-Trichlor-2-methylpropan, Isopropylchloroform $C_4H_7Cl_3 = (CH_3)_2CH\cdot CCl_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in mit Jod versetztes Diisobutylsulfid (SPRING, LECRENIER, *Bl.* [2] **48**, 626). — Flüssig. Liefert beim Erhitzen mit Ag_2O und Wasser Buttersäure.

1.1.2-Trichlor-2-methylpropan, α.α.β-Trichlor-isobutan $C_4H_7Cl_3 = (CH_3)_2CCl\cdot CHCl_2$. *B.* Entsteht bei der Chlorierung von Isobutylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (MOUNEYRAT, *A. ch.* [7] **20**, 534). Bei der Einw. von Chlor auf Isobutylen neben anderen Reaktionsprodukten (POGORSHELSKI, *C.* **1905** I, 668). — Kp: 158—162°; D^{16}: 1,295 (M.). Kp_{772}: 163,5—164° (P.).

Über ein **Trichlorisobutan** $C_4H_7Cl_3$ aus tert.-Butylchlorid s. dort (S. 125).

1.1.1.2-Tetrachlor-2-methylpropan, Tetrachlorisobutan $C_4H_6Cl_4 = (CH_3)_2CCl\cdot CCl_3$. *B.* Entsteht neben $C_8H_{12}Cl_6O$ aus Aceton-Chloroform $CCl_3\cdot C(OH)(CH_3)_2$ und PCl_5 (WILLGERODT, DÜRR, *B.* **20**, 540). — Schmilzt und siedet gegen 167°. Riecht heftig. Leicht und unzersetzt flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Äther usw. Wird von Wasser bei 180° in Chlorisobuttersäure (F: 79°) und HCl zerlegt (W., D., *J. pr.* [2] **39**, 284).

Dasselbe (?) **Tetrachlorisobutan** entsteht beim Einleiten von Chlor in mit Jod versetztes Diisobutylsulfid (SPRING, LECRENIER, *Bl.* [2] **48**, 626).

1.1.2.x-Tetrachlor-2-methylpropan, α.α.β.x-Tetrachlor-isobutan $C_4H_6Cl_4$. *B.* Man versetzt α.α.β-Trichlorisobutan mit $AlCl_3$ und leitet bei 25—30° Chlor ein (MOUNEYRAT, *A. ch.* [7] **20**, 536). — Kp: 185—190°. D^{16}: 1,43.

Pentachlor-2-methylpropan, Pentachlor-isobutan $C_4H_5Cl_5$. Kp: 210—215°. D^{16}: 1,579 (MOUNEYRAT, *A. ch.* [7] **20**, 537).

Über ein **Pentachlor-isobutan** $C_4H_5Cl_5$ aus tert.-Butylchlorid s. dort (S. 125).

Hexachlorisobutane $C_4H_4Cl_6$. a) Aus Isobutyljodid und Chlor (PRUNIER, *Bl.* [2] **24**, 24). — Flüssig. Kp: 146—148° (bei 45—50 mm); spez. Gew.: 1,67 bei 18°.

b) Aus Isobutylenchlorid durch anhaltendes Chlorieren, schließlich an der Sonne (PUCHOT, *A. ch.* [5] **28**, 553). — Öl. Nicht destillierbar unter gewöhnlichem Druck.

c) Über ein Hexachlorisobutan aus tert.-Butylchlorid s. dort (S. 125).

Über **Heptachlorisobutane** $C_4H_3Cl_7$ aus tert.-Butylchlorid s. dort (S. 125—126).

1-Brom-2-methylpropan, α-Brom-isobutan, Isobutylbromid $C_4H_9Br = (CH_3)_2CH\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Isobutylalkohol, Brom und Phosphor (WURTZ, *A.* **93**, 114). Man destilliert langsam ein Gemisch aus 3 Mol.-Gew. wäßr. Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) und 1 Mol.-Gew. Isobutylalkohol (NORRIS, *Am.* **38**, 640). Aus tert.-Butylbromid beim Erhitzen im Rohr auf 210—220° (FAWORSKI, *A.* **354**, 344; *C.* **1908** I, 1041). Entsteht neben viel tert.-Butylbromid zu 6—7 % beim Durchleiten von Isobutylen durch eine eisgekühlte Lösung von HBr in Eisessig (IPATJEW, OGONOWSKY, *B.* **36**, 1988; Ж. **35**, 452).

— *Darst.* Aus Isobutylalkohol durch Einleiten von HBr und Erwärmen unter normalem Druck (FOURNIER, *Bl.* [3] **35**, 623).

Kp: 92,33° (korr.); D^{16}: 1,2038 (LINNEMANN, *A.* **162**, 16). $Kp_{758,4}$: 90,5—91°; D_4^{21}: 1,1456 (SCHIFF, *B.* **19**, 563). D^{15}: 1,27221; D^{25}: 1,25984 (PERKIN, *J. pr.* [2] **31**, 498). Viscosität: THORPE, RODGER, *Transact. Royal Soc. A* **185**, 476. — Verhält sich bei der Destillation über Bimsstein bei 500—600° wie Isobutylchlorid (NEF, *A.* **318**, 21). Lagert sich bei 210—220° teilweise in tert.-Butylbromid um (ELTEKOW, *B.* **8**, 1244; FAWORSKI, *A.* **354**, 345; *C.* **1908** I, 1041). Gibt mit Brom bei 150° $C_4H_7Br_3$ (LINNEMANN, *A.* **162**, 34). Liefert beim Bromieren in Gegenwart von $AlBr_3$ als Hauptprodukt 1.1.2-Tribrom-2-methylpropan, daneben ein isomeres Tribromisobutan und ein Tetrabromisobutan in geringer Menge. Bei der Bromierung mit der theoretischen Menge Brom in Gegenwart einer kleinen Menge $AlCl_3$ entsteht in guter Ausbeute Isobutylenbromid (MOUNEYRAT, *C. r.* **129**, 226; *Bl.* [3] **21**, 811; *A. ch.* [7] **20**, 559). Liefert mit konz. alkoh. Kalilauge Isobutylen und Äthyl-isobutyl-äther (IPATJEW, OGONOWSKY, *B.* **36**, 1989; *Ж.* **35**, 452). Umsetzung mit Natriumamalgam in äthylalkoh. Lösung: LÖWENHERZ, *Ph. Ch.* **40**, 399. Liefert bei der Einw. von CO_2 in Gegenwart von Na in Äther sehr geringe Mengen Isovaleriansäure (SCHORIGIN, *B.* **41**, 2717). Gibt bei Einw. von Benzoylchlorid und Na in Benzol ein Prod., welches bei der Destillation Phenylisobutylisopropyläthylen, $C_6H_5 \cdot C[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]:CH \cdot CH(CH_3)_2$, liefert (SCHORIGIN, *B.* **40**, 3114).

2-Brom-2-methylpropan, β-Brom-isobutan, tert.-Butylbromid $C_4H_9Br = (CH_3)_3CBr$. *B.* Durch Einleiten von Isobutylen in Bromwasserstoffsäure (D: 1,7) (ROOZEBOOM, *B.* **14**, 2396; IPATJEW, OGONOWSKY, *B.* **36**, 1998) [Darstellung]; leitet man Isobutylen durch eine eisgekühlte Lösung von HBr in Eisessig, so bildet sich neben dem tert. Bromid 6—7 % Isobutylbromid (I., O.). Bei der Einw. von Brom auf Isobutylen neben anderen Produkten (POGORSHELSKI, *C.* **1905** I, 797). Aus Isobutylbromid beim Erhitzen im Rohr auf 210° bis 220° (ELTEKOW, *B.* **8**, 1244; FAWORSKI, *A.* **354**, 345; *C.* **1908** I, 1041). Aus tert.-Butylalkohol und PBr_5 (REBOUL, *J.* **1881**, 409). Durch Sättigen von tert.-Butylalkohol mit HBr-Gas (HENRY, DEWAEL, *C.* **1904** I, 1065; *R.* **23**, 327 Anm.). Man destilliert langsam ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. tert.-Butylalkohol und 2 Mol.-Gew. wäßr. Bromwasserstoffsäure (D: 1.49) (NORRIS, *Am.* **38**, 641). — $Kp_{761,5}$: 72°; D^{15}: 1,20200; D^{22}: 1,18922 (PERKIN, *J. pr.* [2] **31**, 499). — Lagert sich bei 210—220° teilweise in Isobutylbromid um (FAWORSKI, *A.* **354**, 344; *C.* **1908** I, 1041). Zerfällt oberhalb 300° fast ganz in HBr und Isobutylen. Beim Erwärmen mit Brom und Eisen entsteht fast ausschließlich 1.2-Dibrom-2-methylpropan (V. MEYER, MÜLLER, *J. pr.* [2] **46**, 184). Tauscht mit HCl das Brom teilweise gegen Chlor aus; ebenso, doch schwächer wirkt $CaCl_2$ (STRAUS, *A.* **370**, 366). Geschwindigkeit der Reaktion mit Wasser: STRAUS.

1.1.1-Trichlor-2-brom-2-methylpropan, Bromisobuttersäure-trichlorid $C_4H_6Cl_3Br = (CH_3)_2CBr \cdot CCl_3$. *B.* Aus Acetonchloroform $(CH_3)_2C(OH) \cdot CCl_3$ und PBr_5 (WILLGERODT, DÜRR, *J. pr.* [2] **39**, 284). — Sublimiert vor dem Schmelzen. Kp: 185—190°.

1.2-Dibrom-2-methylpropan, α.β-Dibrom-isobutan, Isobutylendibromid $C_4H_8Br_2 = (CH_3)_2CBr \cdot CH_2Br$. *B.* Aus Isobutylen und Brom (LINNEMANN, *A.* **162**, 36), neben anderen Produkten (POGORSHELSKI, *C.* **1905** I, 797). Aus $(CH_3)_2C:CHBr$ und konz. Bromwasserstoffsäure (REBOUL, *Bl.* [3] **7**, 126). Beim Erwärmen von Isobutylbromid oder tert.-Butylbromid mit Brom und Eisendraht (V. MEYER, MÜLLER, *J. pr.* [2] **46**, 184). Bei Einw. der theoretischen Menge Brom auf Isobutylbromid bei Gegenwart einer geringen Menge $AlCl_3$ (MOUNEYRAT, *C. r.* **129**, 227; *Bl.* [3] **21**, 813; *A. ch.* [7] **20**, 560). Aus Isobutylchlorid oder tert.-Butylchlorid mit Brom und Eisendraht bei 100° (HERZFELDER, *B.* **26**, 1260). Aus Isobutyljodid und Brom neben anderen Produkten (LINNEMANN, *A.* **162**, 34). — Aus α-Methyltrimethylenbromid beim Erhitzen im Rohr auf 210—225° (FAWORSKI, *A.* **354**, 368; *C.* **1908** I, 1041).

Kp_{737}: 148—149°; D^{14}: 1,798 (LINNEMANN). Kp: 149,6°; D_4^0: 1,7675 (THORPE, JONES, *Soc.* **63**, 288). Kp_{765}: 148—149°; D^{20}: 1,759 (SPIEGEL, KAUFMANN, *B.* **39**, 2640). D^{16}: 1,795 (MOUNEYRAT, *A. ch.* [7] **20**, 531). Viscosität: THORPE, RODGER, *Transact. Royal Soc. A* **185**, 481. Ausdehnung: THORPE, JONES.

Geht beim Erhitzen teilweise in α-Methyltrimethylenbromid über; daneben entstehen Brombutane und Tribrombutan (FAWORSKI, *A.* **354**, 365; *C.* **1908** I, 1041). — Wird von Natrium nur sehr schwer angegriffen (OTTO, MÜHLE, *J. pr.* [2] **51**, 519). Liefert bei der Einw. von Alkalimetallammoniumverbindungen in flüssigem Ammoniak Isobutylen neben anderen Produkten (CHABLAY, *C. r.* **142**, 94). Entwickelt mit Zinkstaub und Alkohol (oder Essigsäure) stürmisch Isobutylen (OTTO, MÜHLE, *J. pr.* [2] **51**, 519). Wird rascher als Propylenbromid durch Zink entbromt (MICHAEL, *B.* **34**, 4217). — Reagiert mit Wasser bei Zimmertemperatur nur sehr langsam (KRASSUSKI, *C.* **1902** I, 628). Beim Erhitzen mit 20 Vol. Wasser auf 150° wird Isobutyraldehyd gebildet. Beim Erhitzen mit 15—20 Vol. Wasser und Bleioxyd auf 140—150° entstehen Isobutyraldehyd und wenig Isobutylen-

glykol (ELTEKOW, Ж. 10, 214). — Zerfällt mit alkoholischem Kali in HBr und „Isocrotylbromid" $(CH_3)_2C:CHBr$ (BUTLEROW, Z. 1870, 524). Reagiert mit Natracetessigester unter Bildung von Isocrotylbromid und Isobutylen (SSOLONINA, C. 1905 I, 145). — Mit alkoh. Ammoniak entsteht bei 100° eine Base C_4H_9N (HOFMANN, B. 7, 515). Bei der Einw. auf 2 Mol. Trimethylamin in Alkohol bei 100° entstehen Isocrotylbromid und Isocrotyltrimethylammoniumbromid $BrN(CH_3)_3CH:C(CH_3)_2$ (E. SCHMIDT, KLEINE, A. 337, 89).

1.3-Dibrom-2-methylpropan, α-Methyl-trimethylendibromid $C_4H_8Br_2 = CH_2Br\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Isobutylenbromid beim Erhitzen im Rohr auf 205—220° (FAWORSKI, A. 354, 364; C. 1908 I, 1041). — Kp_{763}: 177,5—178°. D_0^0: 1,8515; D_0^{20}: 1,8207. — Geht beim Erhitzen teilweise in Isobutylenbromid über (FAWORSKI, A. 354, 368). Beim Erwärmen mit Zinkstaub und wäßr. Alkohol entsteht Methyl-trimethylen und wenig Isobutylen. Mit Silberacetat entsteht das Acetat des α-Methyltrimethylenglykols.

3-Chlor-1.2-dibrom-2-methylpropan, $C_4H_7ClBr_2 = CH_2Cl\cdot C(CH_3)Br\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Isobutenylchlorid und Brom (POGORSHELSKI, C. 1905 I, 668). — Kp_8: 84,5—85,5°. D_0^0: 0,9439; D_0^{20}: 1,9122.

1.1.2-Tribrom-2-methylpropan, *α.α.β*-**Tribrom-isobutan** $C_4H_7Br_3 = (CH_3)_2CBr\cdot CHBr_2$. Aus Isocrotylbromid $(CH_3)_2C:CHBr$ und Brom unter Kühlung (NORTON, WILLIAMS, *Am.* 9, 89; ARIFF, A. 280, 261; POGORSHELSKI, C. 1905 I, 798). Entsteht als Hauptprodukt bei der Bromierung des Isobutylbromids in Gegenwart von $AlBr_3$ (MOUNEYRAT, *C. r.* 129, 226; *Bl.* [3] 21, 812; *A. ch.* [7] 20, 561). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 208—215° (CAVENTOU, A. 127, 93), bei 205—206° (ARIFF). Kp_{225}: 155—161°; D^{17}: 2,187 (N., W.); Kp_{37}: 121—124° (MASSOT, B. 27, 1227); Kp_{15}: 110—114°; D^{16}: 2,188 (MOUNEYRAT); Kp_{14}: 96°; D_0^0: 2,2017; D_0^{17}: 2,1753 (POGORSHELSKI); D_4^{20}: 2,0169 (A.). — Geht bei weiterer Bromierung in Gegenwart von $AlBr_3$ oder $AlCl_3$ in 1.1.2.3-Tetrabrom-2-methylpropan über (MOUNEYRAT). Liefert mit alkoholischem Natron (N., W.) oder mit Kaliumacetat (P.) $C_4H_6Br_2$.

Dieselbe (?) Verbindung (Kp_{240}: 173°) findet sich unter den Einwirkungsprodukten eines Gemenges von HBr und H_2SO_4 auf Isobutylalkohol (NIEMILOWICZ, *M.* 10, 826).

1.2.3-Tribrom-2-methylpropan $C_4H_7Br_3 = CH_2Br\cdot CBr(CH_3)\cdot CH_2Br$. *B.* Beim Einleiten von Isobutylen in ein Gemisch von Brom und CS_2 (NORTON, WILLIAMS, *Am.* 9, 88). Aus Isobutylen und Brom neben anderen Produkten (POGORSHELSKI, C. 1905 I, 797). — Flüssig. Kp_{225}: 173—183°; D^{17}: 2,15 (N., W.). Kp_{14}: 107°; Kp_{10}: 103°; D_0^0: 2,2329; D_0^{20}: 2,1974 (P.). — Bei der Einw. von Kaliumacetat entsteht die Verbindung $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CHBr$ (P.).

1.x.x-Tribrom-2-methylpropan $C_4H_7Br_3$. *B.* Aus Isobutylbromid und Brom bei 150° (LINNEMANN, A. 162, 34). — Kp: 214—218°.

1.1.1.2-Tetrabrom-2-methylpropan $C_4H_6Br_4 = (CH_3)_2CBr\cdot CBr_3$. *B.* Aus Dibromisobutylen $C_4H_6Br_2$ (Kp: 154—155°) und Brom (NORTON, WILLIAMS, *Am.* 9, 89; vgl. CAVENTOU, A. 127, 96). Aus Isobutylendibromid und Brom (DILTHEY, B. 34, 2119). — Tafeln. F: 217° (D.). Leicht löslich in Alkohol und Äther.

1.1.2.3-Tetrabrom-2-methylpropan $C_4H_6Br_4 = CH_2Br\cdot CBr(CH_3)\cdot CHBr_2$. *B.* Entsteht in guter Ausbeute bei der Bromierung des 1.1.2-Tribrom-2-methylpropans in Gegenwart von $AlBr_3$ oder $AlCl_3$ (MOUNEYRAT, *C. r.* 129, 228; *Bl.* [3] 21, 814; *A. ch.* [7] 20, 564). — Kp_{12}: 158—165°. D^{16}: 2,557.

Hexabrom-2-methylpropan, Hexabrom-isobutan $C_4H_4Br_6$. *B.* Aus 1 Tl. Isobutylbromid und 18 Tln. jodhaltigen Broms bei 150—170° (MERZ, WEITH, B. 11, 2245). — Nadeln (aus Alkohol); Prismen oder Tafeln (aus CS_2). Krystallisiert rhombisch (vgl. GROTH, Chemische Krystallographie, Bd. III [Leipzig 1910], S. 239). F: 108—109°. Leicht löslich in Äther, CS_2, schwerer in siedendem Alkohol, spärlich in kaltem. — Wird von jodhaltigem Brom sehr langsam bei 320—340° angegriffen; dabei entsteht Hexabrombutylen $C_4H_2Br_6$.

1-Jod-2-methylpropan, α-Jod-isobutan, Isobutyljodid $C_4H_9I = (CH_3)_2CH\cdot CH_2I$. *B.* Aus Isobutylalkohol und Jodphosphor (WURTZ, A. 93, 116). Man destilliert langsam ein Gemisch aus 3 Mol.-Gew. wäßr. Jodwasserstoffsäure (D: 1,70) und 1 Mol.-Gew. Isobutylalkohol (NORRIS, *Am.* 38, 640). — Flüssig. F: —90,7° (GUTTMANN, *Am. Soc.* 29, 347). Kp_{760}: 120,0° (LINNEMANN, A. 160, 241; 192, 69). Kp_{250}: 83—83,3° (PERKIN, *J. pr.* [2] 31, 503). D^0: 1,6401; D^{20}: 1,6050 (LINNEMANN, A. 192, 69); D^7: 1,6296 (GLADSTONE, *Soc.* 59, 293); D^{15}: 1,61385; D^{25}: 1,60066 (PERKIN, *J. pr.* [2] 31, 503); D_4^{20}: 1,6056 (BRÜHL, A. 203, 21); D_4^{120}: 1,4335 (R. SCHIFF, B. 19, 564). n_D^7: 1,5036 (GLADSTONE, *Soc.* 59, 293); n_α^{20}: 1,49192; n_D^{20}: 1,49597; n_γ^{20}: 1,51398 (BRÜHL, A. 203, 21). Molekularrefraktion und -dispersion: GLADSTONE, *Soc.* 59, 295. Viscosität: THORPE, RODGER, *Transact. Royal Soc.* A

186, 470. — Umsetzung in äthyl- und amylalkoh. Lösung mit Natriumamalgam: LÖWENHERZ, *Ph. Ch.* **40**, 399. Bei Einw. von Brom entsteht u. a. Isobutylenbromid (LINNEMANN, *A.* **162**, 34). Liefert bei Einw. von alkoh. Kali oder Natriumäthylat neben Isobutylen geringe Mengen des Isobutyläthyläthers, und zwar um so mehr, je langsamer die Umsetzung vor sich geht. Das gleiche Resultat erhält man in fast demselben Mengenverhältnis bei Anwendung von alkoholfreiem Natrium-äthylat bezw. -isobutylat (NEF, *A.* **309**, 136; *A.* **318**, 7). Umsetzung mit $AgNO_3$ in Alkohol: NEF, *A.* **309**, 146.

2-Jod-2-methylpropan, β-Jod-isobutan, tert.-Butyljodid, Trimethylcarbinjodid $C_4H_9I = (CH_3)_3CI$. *B.* Aus Trimethylcarbinol und HI (BUTLEROW, *A.* **144**, 5); z. B. beim Erwärmen eines Gemisches von 1 Mol.-Gew. Trimethylcarbinol und 3 Mol.-Gew. wäßr. Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (NORRIS, *Am.* **38**, 641). Aus Isobutylen und HI (BUTLEROW, *A.* **144**, 22). — Siedet nicht unzersetzt bei 98—99° (BUTLEROW), 100,25° (PUCHOT, *A. ch.* [5] **28**, 545). Spez. Gew.: 1,571 bei 0°, 1,479 bei 53° (P.). Zeigt in flüssigem SO_2 elektrische Leitfähigkeit (WALDEN, *B.* **35**, 2029).

Zerfällt leicht (durch Silberoxyd, Kali, Erhitzen mit Zink und Wasser) in HI und Isobutylen (BUTLEROW, *A.* **144**, 6; *Z.* **1867**, 362). Zerfällt beim Erwärmen mit trocknem Silberacetat glatt in HI und Isobutylen (P.). In Berührung mit ZnO läßt es Triisobutylen $C_{12}H_{24}$ entstehen (DOBBIN, *Soc.* **37**, 239). Entwickelt beim Erwärmen mit Natrium ein Gemisch gleicher Volume Wasserstoff und Isobutylen und hinterläßt Triisobutylen (DOBBIN, *Soc.* **37**, 246). Liefert beim Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 30° Butan, auf 150° Propan (KLUGE, *A.* **282**, 227). Mit Wasser entsteht schon in der Kälte HI und Trimethylcarbinol (D.). Liefert mit Chlor ein selbst weit unterhalb —100° wenig beständiges Jodidchlorid (THIELE, PETER, *A.* **369**, 150). Bei Einw. von trocknem Silbernitrit entsteht nur sehr wenig tert.-Nitrobutan neben tert.-Butylnitrit und anderen Produkten (TSCHERNIAK, *A.* **180**, 157). Umsetzung mit $AgNO_3$ in Alkohol: NEF, *A.* **309**, 151. — Liefert beim Erhitzen mit Methylalkohol auf 100—110° Methyljodid und Trimethylcarbinol; beim Erhitzen mit Methylacetat auf 110° entstehen $CH_2:C(CH_3)_2$, Essigsäure und Methyljodid (K. BAUER, *A.* **220**, 163). Gibt beim Erhitzen mit Natrium-isobutylat auf 130—150° Isobutylen und wahrscheinlich Isobutyl-tert.-butyloxyd (NEF, *A.* **318**, 6).

Verbindung $C_{10}H_{18}N_2 = (C_5H_9N)_2$. *B.* Entsteht neben Trimethylacetonitril aus Trimethylcarbinjodid und $Hg(CN)_2 \cdot 2KCN$ (FREUND, LENZE, *B.* **24**, 2161). — Öl. Kp: 159—160°. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure entstehen Trimethylessigsäure, tertiäres Butylamin und NH_3; beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht tertiäres Butylamin.

2-Chlor-1-jod-2-methylpropan, Isobutylenchlorojodid $C_4H_8ClI = (CH_3)_2CCl \cdot CH_2I$. *B.* Durch Einw. von Chlorjod auf Isobutylen (ISTOMIN, *C.* **1905** I, 429). — Kp: 62—63°. D_4^{16}: 1,7502. — Gibt beim Schütteln mit Wasser oder Kaliumcarbonatlösung Isobutylenglykol.

2-Nitroso-2-methylpropan, β-Nitroso-isobutan, tert.-Nitrosobutan $C_4H_9ON = (CH_3)_3C \cdot NO$. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Oxydation von tert.-Butylamin mit Sulfomonopersäure (BAMBERGER, SELIGMANN, *B.* **36**, 685). — Bildet im festen Zustande farblose Prismen und besitzt dann die Molekulargröße $(C_4H_9ON)_2$. Die Prismen schmelzen im geschlossenen Rohr bei 76—76,5° zu einem blauen Öl; bei weiterem Erhitzen (ca. 80—82°) verflüchtigt sich dieses und setzt sich an den kalten Stellen des Rohres wieder in farblosen Krystallen an. Im offenen Rohr erhitzt, verflüchtigt sich die Subctanz etwas oberhalb 76° ohne vorheriges Schmelzen oder Sieden. Ist äußerst leicht flüchtig. Riecht campherartig. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Methylalkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, Petroläther. Die Lösungen sind zuerst farblos, werden aber bald blau, beim Erwärmen augenblicklich; die blauen Lösungen enthalten die monomolekulare Verbindung. Sonnenlicht hemmt den Übergang in den monomolekularen Zustand (B., S.). Absorptionsspektrum: BALY, DESCH, *Soc.* **93**, 1755.

1-Nitro-2-methylpropan, α-Nitro-isobutan $C_4H_9O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NO_2$. *B.* Aus α-bromisovaleriansaurem Natrium und Natriumnitrit in konz. Lösung (AUGER, *Bl.* [3] **23**, 334). — *Darst.* Aus Silbernitrit und Isobutyljodid (DEMOLE, *A.* **175**, 142) oder -bromid (SHAW, *C.* **1898** I, 439). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 137—140° (D.); Kp_{755}: 158—159° (SH.). $D^{7,5}$: 0,987 (SH.). Spez. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* **2**, 657. — Gibt mit alkoholischem Ätznatron keinen Niederschlag.

2-Nitro-2-methylpropan, β-Nitro-isobutan, tert.-Nitrobutan $C_4H_9O_2N = (CH_3)_3C \cdot NO_2$. *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben Trimethylcarbinolnitrit, bei der Einw. von tert.-Butyljodid auf Silbernitrit (TSCHERNIAK, *A.* **180**, 155). Man fügt zu der Lösung von (1 Mol.-Gew.) $Zn(CH_3)_2$ in (2 Tln.) absol. Äther allmählich eine 60%ige Lösung von (1 Mol.-Gew.) Bromnitropropan $CBr(NO_2)(CH_3)_2$ in absol. Äther hinzu und läßt das Ge-

misch mehrere Wochen stehen; man gießt in Eiswasser, übersättigt mit H_2SO_4 und fraktioniert die abgehobene ätherische Schicht (BEWAD, *B.* **24**, 974; *J. pr.* [2] **48**, 359). Aus $CCl_3\cdot NO_2$ und Zinkdimethyl (B., *J. pr.* [2] **48**, 367). — Krystallmasse. F: 24°. Kp_{740}: 126—126,5°. Mischbar mit Alkohol, Äther und Benzol. — Unlöslich in Kali. Liefert mit Sn + HCl tertiäres Butylamin. Gibt mit salpetriger Säure kein Nitrol.

1-Chlor-1-nitro-2-methylpropan, Isobutylidennitrochlorid $C_4H_8O_2NCl = (CH_3)_2CH\cdot CHCl\cdot NO_2$. *B.* In eine alkalische Lösung von 1-Nitro-2-methylpropan wird Chlor geleitet (SHAW, *C.* **1898** I, 439). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{750}: 151—152°. D^{13}: 1,147.

1-Chlor-2-nitro-2-methylpropan $C_4H_8O_2NCl = (CH_3)_2C(NO_2)\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Einw. von HNO_3 auf Isobutylchlorid bei 100°, neben anderen Produkten (KONOWALOW, *C.* **1904** I, 1479; **1906** II, 1552). — Kp: 181—183°. D_0^{19}: 1,1822. n_D^{19}: 1,4446. — Mit Zinn und HCl leicht zu dem entsprechenden Amin reduzierbar.

1-Brom-1-nitro-2-methylpropan $C_4H_8O_2NBr = (CH_3)_2CH\cdot CHBr\cdot NO_2$. Öl. Kp: 173° bis 175° (ZÜBLIN, *B.* **10**, 2087).

1-Brom-2-nitro-2-methylpropan $C_4H_8O_2NBr = (CH_3)_2C(NO_2)\cdot CH_2Br$. *B.* Durch Einw. von HNO_3 auf Isobutylbromid bei 100°, neben anderen Produkten (KONOWALOW, C. **1906** II, 1552). — Kp_{60}: 110—115°.

1.1-Dibrom-1-nitro-2-methylpropan $C_4H_7O_2NBr_2 = (CH_3)_2CH\cdot CBr_2\cdot NO_2$. Öl. Kp: 180—185° (DEMOLE, *A.* **175**, 148).

1.2-Dibrom-1-nitro-2-methylpropan $C_4H_7O_2NBr_2 = (CH_3)_2CBr\cdot CHBr\cdot NO_2$. Zur Konstitution vgl. BOUVEAULT, WAHL, *Bl.* [3] **25**, 912. *B.* Aus $C_4H_7\cdot NO_2$ und Brom (HAITINGER, *A.* **193**, 378). — Öl. Siedet unter schwacher Zersetzung.

1.1-Dinitro-2-methylpropan, α.α-Dinitro-isobutan $C_4H_8O_4N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH(NO_2)_2$. *B.* Man löst Bromnitroisobutan in Kalilauge und KNO_2-Lösung und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an (ZÜBLIN, *B.* **10**, 2087). Bei der Oxydation von Isopropylisobutylketon, neben Diisobutyryl (PONZIO, *G.* **30** II, 26). — Nicht flüchtiges Öl. — Die Salze $K\cdot C_4H_7O_4N_2$ [gelbe Blättchen (aus Alkohol)] und $Ag\cdot C_4H_7O_4N_2 + {}^1/_2H_2O$ sind nicht explosiv.

1-Brom-1.1-dinitro-2-methylpropan $C_4H_7O_4N_2Br = (CH_3)_2CH\cdot CBr(NO_2)_2$. *B.* Aus Dinitroisobutan, Kalilauge und Brom (ZÜBLIN, *B.* **10**, 2088). — Campherähnlich. F: 38°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. — Wird von Alkalien äußerst leicht zersetzt unter Bildung von Dinitroisobutan.

5. Kohlenwasserstoffe C_5H_{12}.

1. ***Pentan, Normales Pentan, n-Pentan*** $C_5H_{12} = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *V.* In amerikanischem Petroleum (vgl. z. B.: PELOUZE, CAHOURS, *J.* **1863**, 524; YOUNG, *Soc.* **73**, 906). Über Vorkommen in verschiedenen Petroleumsorten vgl. ENGLER, v. HÖFER, Das Erdöl, Bd. I [Leipzig 1913], S. 240. Im Teeröl aus Boghcadkohle (SCHORLEMMER, *A.* **125**, 105) und aus Cannelkohle (WILLIAMS, *A.* **125**, 107). Im Harzöl (RENARD, *A. ch.* [6] **1**, 225). — *B.* Beim Erhitzen von Hexan mit $AlCl_3$ (FRIEDEL, GORGEU, *C. r.* **127**, 593). Aus Acetylaceton und konz. Jodwasserstoffsäure bei 180° (COMBES, *A. ch.* [6] **12**, 233). Beim Erhitzen von Pyridin mit konz. Jodwasserstoffsäure oberhalb 300° (HOFMANN, *B.* **16**, 590). — Flüssig. F: —147,5° (GUTTMANN, *Am. Soc.* **29**, 347). Kp: 36—36,5° (korr.) (PERKIN, *J. pr.* [2] **31**, 488), 36,3° (THORPE, JONES, *Soc.* **63**, 290); Kp_{760}: 36,3° (YOUNG, *Soc.* **71**, 446). D^{15}: 0,63373; D^{25}: 0,62503 (PERKIN); D^0: 0,6475; $D^{36.6}$: 0,6120 (TH., J.); D^0: 0,6454 (Y.); $D^{6.5}$: 0,6365 (GLADSTONE, *Soc.* **59**, 292). Mischbar mit flüssigem CO_2 (BÜCHNER, *Ph. Ch.* **54**, 675). $n_D^{6.5}$: 1,3649 (GLADSTONE, *Soc.* **59**, 292). Molekularrefraktion und -dispersion: GLADSTONE, *Soc.* **59**, 295. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 390; vgl. TRAUBE, *Ann. d. Phys.* [4] **22**, 540. Viscosität: THORPE, RODGER, *Transact. Royal Soc.* *A* **185**, 452; vgl. BRILLOUIN, *A. ch.* [8] **18**, 204. Latente Verdampfungswärme: 74,89 (JAHN, *Ph. Ch.* **11**, 790). Kritische Konstanten: YOUNG, ALTSCHUL, *Ph. Ch.* **11**, 590. Ausdehnung: THORPE, JONES. Ausdehnung unter Druck: GRIMALDI, *G.* **17**, 19. Elektromagnetische Drehung: SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* **11**, 785. Absorption von α-Strahlen des Radium durch Pentan: BRAGG, *C.* **1906** I, 1813. — Beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr entstehen C_2H_4, C_3H_6, Gase C_nH_{2n+2} neben wenig C_6H_6 (NORTON, ANDREWS, *Am.* **8**, 7).

1-Chlor-pentan, n-Amylchlorid $C_5H_{11}Cl = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus n-Amylalkohol und HCl (LIEBEN, ROSSI, *A.* **159**, 72). Durch Chlorieren von n-Pentan (SCHORLEMMER, *A.* **161**, 268; vgl. PELOUZE, CAHOURS, *J.* **1863**, 524). — $Kp_{739,8}$: 106,6°; D^0: 0,9013; D^{20}: 0,8834; D^{40}: 0,868 (LIEBEN, ROSSI). Dielektrizitätskonstante: JAHN, MÖLLER, *Ph. Ch.* **13**, 385.

2-Chlor-pentan, Methylpropylcarbinchlorid $C_5H_{11}Cl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$. *B.* Aus Normalpentan und Chlor (SCHORLEMMER, *A.* **161**, 268). Durch Anlagern von Salzsäure an das Amylen aus Diäthylcarbinol (WAGNER, SAIZEW, *A.* **179**, 321). Aus Methylpropylcarbinol mit HCl im Rohr oder mit PCl_5 (PRZEWALSKI, *C.* **1909** II, 794). — Kp: 103—105°; D^0: 0,912; D^{21}: 0,891 (W., S.). Kp_{746}: 96—97°; D_4^{15}: 0,8753; D_4^{20}: 0,8704; $n_D^{15,5}$: 1,4062 (P.).

3-Chlor-pentan, Diäthylcarbinchlorid $C_5H_{11}Cl = (C_2H_5)_2CHCl$. *B.* Aus Diäthylcarbinol und PCl_5 (WAGNER, SAIZEW, *A.* **179**, 321). — Kp: 103—105°. D^0: 0,916; D^{21}: 0,895.

1.4-Dichlor-pentan, α-Methyl-tetramethylendichlorid $C_5H_{10}Cl_2 = CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Bei 4-stündigem Erhitzen von γ-Pentylenoxyd mit 2 Vol. konz. Chlorwasserstoffsäure im Rohr auf 60° neben γ-Pentylenglykol (FRÖBE, HOCHSTETTER, *M.* **23**, 1087). Beim Einleiten von HCl in eine siedende Lösung von γ-Pentylenglykol in Wasser (F., H.). — Flüssig. Kp_{15}: 58—60°; Kp_{17}: 59—61°. Liefert beim Erhitzen mit Wasser γ-Pentylenoxyd und γ-Pentylenglykol.

1.5-Dichlor-pentan, Pentamethylendichlorid, Pentamethylenchlorid $C_5H_{10}Cl_2 = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen von Benzoylpiperidin mit PCl_5 im Rohr auf 200° (v. BRAUN, *B.* **37**, 2918). Durch Destillation des aus N,N'-Dibenzoylpentamethylendiamin und PCl_5 erhältlichen Bisimidchlorids $C_6H_5 \cdot CCl:N \cdot [CH_2]_5 \cdot N:CCl \cdot C_6H_5$, neben Benzonitril (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* **38**, 2343). — *Darst.* Man erwärmt Benzoylpiperidin mit PCl_5 über kleiner Flamme und destilliert die Reaktionsmasse unter gewöhnlichem Druck; das gleichzeitig entstehende Benzonitril wird durch Verseifung mit heißer konz. Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure (ALBERT, *B.* **42**, 552 Anm.) entfernt (v. BRAUN, *B.* **37**, 2919; MERCK, D. R. P. 164365; *C.* **1905** II, 1563). — Amylartig und äthylidenchloridartig riechende Flüssigkeit. Siedet bei 176—178° unter geringer Zers.; Kp_{21}: 79—80°; Kp_{14}: 68°. Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Erwärmen mit Benzylamin Benzylpiperidin.

2.2-Dichlor-pentan $C_5H_{10}Cl_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CCl_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methylpropylketon und PCl_5 (BRUYLANTS, *B.* **8**, 411). — Flüssig. Zersetzt sich beim Sieden. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl, 2-Chlor-penten-(1) und Propylacetylen.

2.3-Dichlor-pentan, symm. Methyl-äthyl-äthylendichlorid $C_5H_{10}Cl_2 = C_2H_5 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CH_3$. *B.* Aus $C_2H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_3$ und Chlor (KONDAKOW, *B.* **24**, 931). Durch Einleiten von Chlor in Methyläthyläthylen bei —17° (FRÖBE, HOCHSTETTER, *M.* **23**, 1085). — Kp: 138—139° (K.). Kp_{20}: 50—51° (F., H.). — Liefert beim Erhitzen mit Wasser oder K_2CO_3-Lösung Methylpropylketon (oder Diäthylketon?) und symm. Methyläthyläthylenglykol (F., H.).

1-Brom-pentan, n-Amylbromid $C_5H_{11}Br = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2Br$. *B.* Aus n-Amylalkohol und HBr (LIEBEN, ROSSI, *A.* **159**, 73) schon beim Erwärmen unter normalem Druck (FOURNIER, *Bl.* [3] **35**, 623). — $Kp_{739,4}$: 128,7°; spez. Gew.: 1,246 bei 0°, 1,2234 bei 20°, 1,2044 bei 40° (L., R.). Dielektrizitätskonstante: JAHN, MÖLLER, *Ph. Ch.* **13**, 386.

2-Brom-pentan, Methylpropylcarbinbromid $C_5H_{11}Br = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Aus symm. Methyläthyläthylen und HBr (WURTZ, *A.* **125**, 118). Durch Erhitzen von Isoamylbromid auf 230° (ELTEKOW, *B.* **8**, 1244). — Kp: 113°.

1.2-Dibrom-pentan $C_5H_{10}Br_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. *B.* Aus Penten-(1) und Brom (BROCHET, *Bl.* [3] **7**, 567). — Kp: 190—191°. D^{15}: 1,738.

1.4-Dibrom-pentan, α-Methyl-tetramethylendibromid $C_5H_{10}Br_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Beim Einleiten von HBr in eine siedende, wäßrige Lösung von γ-Pentylenglykol $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_2H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ (COLMAN, PERKIN, *Soc.* **53**, 91). Beim Erhitzen von γ-Pentylenoxyd mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° (LIPP, *B.* **22**, 2570). — Schweres Öl. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 145—147° unter 150 mm (C., P.), bei 200° bis 202° unter 718 mm (L.); Kp_{14}: 99° (FROEBE, HOCHSTETTER, *M.* **23**, 1087). — Liefert beim Erhitzen mit Wasser γ-Pentylenoxyd und γ-Pentylenglykol (F., H.). Geschwindigkeit der Reaktion mit Zinkstaub: PETRENKO-KRITSCHENKO, KONSCHIN, *A.* **342**, 57; *C.* **1906** I, 737. Liefert mit primären Aminen Pyrrolidine, mit aromatischen Aminen, deren o-Stelle substituiert ist, Derivate des 1.4-Diaminopentans und mit sekundären Aminen quartäre Ammoniumbromide $\begin{matrix} CH_2 \cdot CH(CH_3) \\ CH_2 - - - CH_2 \end{matrix} > NR_2Br$ (SCHOLTZ, FRIEMELT, *B.* **32**, 848).

1.5-Dibrom-pentan, Pentamethylendibromid, Pentamethylenbromid $C_5H_{10}Br_2 = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Bei 5-stündigem Erhitzen auf 100° von Pentamethylenglykol mit rauchender Bromwasserstoffsäure (GUSTAVSON, DEMJANOW, *J. pr.* [2] **39**, 543; HOCHSTETTER, *M.* **23**, 1071). Durch Einw. von HBr-Gas auf eine 50%ige Eisessig-Lösung des Pentamethylenglykol-diisoamyläthers und Erhitzen der Masse im Rohr auf 100° (HA-

MONET, *C. r.* **138**, 1611; *Bl.* [3] **33**, 530). — *Darst.* Durch mehrstündiges Erhitzen von 1.5-Diphenoxy-pentan mit der dreifachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure auf 170° (v. BRAUN, STEINDORFF, *B.* **38**, 960). Neben Benzonitril, durch Erwärmen von N-Benzoyl-piperidin mit PBr_5 (v. BRAUN, *B.* **37**, 3211; MERCK, D. R. P. 164365; *C.* **1905** II, 1563); das erhaltene Rohprod. wird unter Kühlung mit 110—120 Tln. Wasser auf je 100 g des ursprünglich angewandten Benzoylpiperidins vermischt und dann unter Zusatz von etwas Alkohol 8—10 Stdn. gekocht; hierauf wird ausgeäthert, dem Äther die Benzoesäure mittels Alkali entzogen, das Dibrompentan mit Wasserdampf abgeblasen, getrocknet und fraktioniert (v. BRAUN, STEINDORFF, *B.* **38**, 2338). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Erstarrt im Kältegemisch aus CO_2 und Äther. F: —34° bis —35° (H.). Kp_{763}: 221°; Kp_{20}: 111—112° (H.); Kp: 220—222° (unter geringer Zers.); Kp_{14}: 104—105° (v. B.); Kp: 223—224° (MERCK). D^0: 1,724; $D^{14,5}_0$: 1,7017 (DEMJANOW, Ж. **25**, 674); D^{15}: 1,706 (H.).

Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Alkohol entsteht Pentamethylen C_5H_{10} (GUSTAVSON, DEMJANOW). Geschwindigkeit der Reaktion mit Zinkstaub: PETRENKO-KRITSCHENKO, KONSCHIN, *A.* **342**, 57; *C.* **1906** I, 737. — Wird beim Erhitzen mit Wasser in Pentamethylenoxyd verwandelt (HOCHSTETTER, *M.* **23**, 1073). — Liefert bei der Einw. von Mg in Äther Pentamethylen-1.5-dimagnesiumbromid; daneben scheint etwas Dekamethylen-1.10-dimagnesiumbromid zu entstehen, denn die Einw. von CO_2 auf das Reaktionsprod. aus 1.5-Dibrompentan und Mg liefert neben Cyclohexanon und Pimelinsäure etwas Dekamethylendicarbonsäure (GRIGNARD, VIGNON, *C. r.* **144**, 1359), und bei der Zers. mit Säuren entstehen n-Pentan und n-Decan (v. BRAUN, *C.* **1909** II, 1993). — Gibt mit Natracetessigester in siedender alkoholischer Lösung den 1-Acetylcyclohexan-1-carbonsäureäthylester $(CH_2)_5{>}C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ und den Diacetyl-heptan-dicarbonsäurediäthylester $CH_2[CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$ (v. B., *B.* **40**, 3944). — Kann als diagnostisches Mittel zur Erkennung verschiedener Klassen von Aminen dienen (v. BRAUN, *B.* **41**, 2156; s. ferner v. B., *B.* **37**, 3212; **40**, 2936; **42**, 2048; v. B., MÜLLER, BESCHKE, *B.* **39**, 4348; SCHOLTZ, WASSERMANN, *B.* **40**, 852): Primäre Amine liefern, wenn sich am Stickstoff eine offene Kette, ein hydrierter C-Ring, ein heterocyclischer Ring oder ein in o-Stellung nicht substituierter Benzolring befindet, tertiäre Piperidine; trägt der Benzolkern in o-Stellung zur NH_2-Gruppe einen oder zwei Substituenten, so erfolgt die Bildung von Pentamethylendiamin-Derivaten $R\cdot NH\cdot[CH_2]_5\cdot NH\cdot R$. Sekundäre Amine der Fettreihe, Piperidin usw. liefern ausschließlich quartäre Piperidiniumverbindungen, die auch bei sekundären aromatischen Basen das Hauptprod. neben kleinen Mengen tertiärer Pentamethylendiaminbasen bilden; letztere treten als einziges Prod. auf, wenn der Benzolkern in o-Stellung zum N substituiert ist. Tertiäre Amine liefern immer Diammoniumbromide $Br(R_3)N\cdot[CH_2]_5\cdot N(R_3)Br$, die aber zur Charakterisierung nur für tertiäre cyclische Basen (Pyridin usw.) und in der Alkaloidreihe geeignet sind, da die Derivate der tertiären aliphatischen Amine sehr hygroskopisch sind und die der aromatischen Basen sich nur sehr langsam bilden.

2.2-Dibrom-pentan, Methylpropyldibrommethan $C_5H_{10}Br_2 = CH_3\cdot CBr_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylpropylketon und PCl_3Br_2 (BRUYLANTS, *B.* **8**, 413). — Zerfällt bei der Destillation vollständig in HBr und C_5H_9Br (Kp: 122—123°).

2.3-Dibrom-pentan, symm. Methyläthyläthylendibromid $C_5H_{10}Br_2 = CH_3\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_2H_5$. *B.* Aus symm. Methyläthyläthylen und Brom (WAGNER, SAIZEW, *A.* **179**, 307). — Kp: 178°; D^0: 1,7087; D^{14}_0: 1,6868 (W., S.). Kp_{17}: 74° (FROEBE, HOCHSTETTER, *M.* **23**, 1083). — Liefert beim Kochen mit Wasser oder K_2CO_3-Lösung Methylpropylketon (oder Diäthylketon?) und symm. Methyläthyläthylenglykol (F., H.).

2.4-Dibrom-pentan $C_5H_{10}Br_2 = CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus Pentandiol-(2.4) mit HBr bei 100° (POBAY-COSCHITZ, *C.* **1904** I, 1327). — Kp_9: 63,5°. D^0_4: 1,6789.

3.4-Dichlor-2.3-dibrom-pentan $C_5H_8Cl_2Br_2 = CH_3\cdot CHBr\cdot CClBr\cdot CHCl\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylchlorallylcarbinchlorid $C_2H_4Cl\cdot CHCl\cdot CH_3$ und Brom (GARZAROLLI-THURNLACKH, *A.* **223**, 161). — Schweres Öl. Riecht nach Terpentin. Kp_{31}: 140—145°.

1.1.2.2-Tetrabrom-pentan $C_5H_8Br_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CBr_2\cdot CHBr_2$. *B.* Aus Propylacetylen und Brom (BRUYLANTS, *B.* **8**, 411). — Flüssig. Kp: 275°.

1.2.3.4-Tetrabrom-pentan, Piperylentetrabromid $C_5H_8Br_4 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. THIELE, *A.* **319**, 226. — *B.* Entsteht in zwei stereoisomeren Formen aus Piperylen und Brom (HOFMANN, *B.* **14**, 665; MAGNANINI, *G.* **16**. 391).

a) Feste Form. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol) (H.) oder Prismen (TH.). F: 114,5° (H.).

b) Flüssige Form (MAGNANINI). Bleibt im Kältegemisch flüssig. Kp_4: 115—118°.

1.2.4.5-Tetrabrom-pentan $C_5H_8Br_4 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. Zur Konstitution vgl. THIELE, *A.* **319**, 228; DEMJANOW, DOJARENKO, *B.* **40**, 2590. — *B.* Aus C_5H_8 (erhalten beim Erhitzen von salzsaurem 1.5-Diaminopentan mit $AgNO_2$) und Brom (DEM-

JANOW, Ж. 25, 668; vgl. DEMJANOW, DOJARENKO, *B.* 40, 2590). — Sechsseitige Täfelchen (aus Alkohol). F: 86—87°.

1-Jod-pentan, n-Amyljodid $C_5H_{11}I = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2I$. *B.* Aus n-Amylchlorid und HI (LIEBEN, ROSSI, *A.* 159, 74). Bei der Einw. von Na auf ε-Jodamyl-phenyl-äther, neben 1.4-Dijodpentan und vorwiegend 1.10-Diphenoxy-decan (v. BRAUN, *B.* 42, 4547). — $Kp_{739,3}$: 155,4° (korr.); spez. Gew.: 1,5435 bei 0°, 1,5174 bei 20°, 1,4961 bei 40° (L., R.). Kp_{30}: 62°; Kp: 151,7°; spez. Gew.: 1,5440 bei 0°; Ausdehnung: DOBRINER, *A.* 243, 27. — Gibt beim Erhitzen mit trocknem Mg Amylmagnesiumjodid (SPENCER, *B.* 41, 2303).

2-Jod-pentan $C_5H_{11}I = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHI\cdot CH_3$. *B.* Aus Propyläthylen $C_3H_7\cdot CH{:}CH_2$ und HI (WURTZ, *A.* 148, 131). Aus Acetylaceton und konz. Jodwasserstoffsäure bei 100° (COMBES, *A. ch.* [6] 12, 234). Aus Methyl-n-propylcarbinol, Jod und rotem Phosphor (CLARKE, *B.* 40, 353; *Am.* 39, 90). — Kp: 144—145° (WAGNER, SAIZEW, *A.* 179, 317). Spez. Gew.: 1,539 bei 0° (W., S.), 1,5219 bei 11° (WURTZ). Liefert bei der Einw. auf Natracetessigester in Benzol 4-Methyl-3-methylsäureäthylester-heptanon-(2), Propyläthylen und eine Verbindung $C_{11}H_{18}O_4$ (CLARKE).

3-Jod-pentan $C_5H_{11}I = (C_2H_5)_2CHI$. *B.* Aus Diäthylcarbinol und HI (WAGNER, SAIZEW, *A.* 179, 317). — Kp: 145—146°. Spez. Gew.: 1,528 bei 0°, 1,501 bei 20°.

1.4-Dijod-pentan $C_5H_{10}I_2 = CH_2I\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHI\cdot CH_3$. *B.* Aus (nicht isoliertem) Pentenyl-phenyl-äther, $C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot[CH_2]_2\cdot CH{:}CH_2$, und rauchender Jodwasserstoffsäure im Rohr bei 120° (v. BRAUN, *B.* 42, 4547). — Kp: ca. 140°. — Gibt mit Anilin N-Phenyl-α-methyl-pyrrolidin.

1.5-Dijod-pentan, Pentamethylendijodid, Pentamethylenjodid $C_5H_{10}I_2 = CH_2I\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2I$. *B.* Durch Einw. von HI-Gas auf Pentamethylenglykol-diisoamyläther und Erhitzen der Masse im Rohr auf dem Wasserbade (HAMONET, *C. r.* 138, 1611; *Bl.* [3] 33, 530). Durch mehrstündiges Erhitzen von 1.5-Diphenoxy-pentan mit der doppelten Gewichtsmenge Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf 130—140° (v. BRAUN, STEINDORFF, *B.* 38, 960). — Zu weißen Krystallen erstarrendes Öl. F: +9°; Kp_{30}: 149°; D^{18}: 2,194 (H.). Kp_{12}: 135—136° (v. B., S.). Ziemlich schwer flüchtig mit Wasserdampf (v. B., S.). — Beim Erwärmen mit KCN in Alkohol entsteht Pimelinsäuredinitril (H.). Gibt beim Kochen mit Schwefelkalium Pentamethylensulfid $[CH_2]_5{>}S$. Mit Mg in absol. Äther entsteht $IMg\cdot[CH_2]_5\cdot MgI$ neben etwas $IMg\cdot[CH_2]_{10}\cdot MgI$ (v. B., *C.* 1909 II, 1993). Mit Piperazin entsteht Diäthylendipiperidiniumjodid (v. B., *B.* 40, 2936).

2.4-Dijod-pentan $C_5H_{10}I_2 = CH_3\cdot CHI\cdot CH_2\cdot CHI\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetylaceton und mäßig konz. Jodwasserstoffsäure bei 100° (COMBES, *A. ch.* [6] 12, 235). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 180—185°.

3-Brom-3-nitroso-pentan $C_5H_{10}ONBr = (C_2H_5)_2CBr\cdot NO$. *B.* Durch Zutropfen von 17,5 g Brom zu einer gekühlten Emulsion von 10 g Diäthylketoxim und 20 g Pyridin in 100 ccm Wasser (PILOTY, STOCK, *B.* 35, 3096). — Blaues Öl. Kp_{17}: 49°; Kp_{314}: ca. 105° (unter Zers.). D^{20}: 1,325. — Zersetzt sich allmählich unter Entwicklung von CO_2 und Bildung von NH_4Br.

1-Nitro-pentan $C_5H_{11}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot NO_2$. *B.* Als Nebenprodukt bei der Destillation einer Lösung von α-Brom-n-capronsäure mit $NaNO_2$-Lösung (HENRY, *C.* 1905, II, 214; *R.* 24, 352). — Farblose bewegliche Flüssigkeit von ranzigem Geruch und süßem Geschmack. Beständig. Kp_{760}: 172—173° (korr.); Kp_{64}: 88—90° (korr.). D^{20}: 0,9475. n_D: 1,4218.

3-Nitro-pentan $C_5H_{11}O_2N = C_2H_5\cdot CH(NO_2)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus $CCl_3(NO_2)$ und Zinkdiäthyl in Äther (BEWAD, *J. pr.* [2] 48, 380). Als Nebenprodukt bei der Einw. von Zinkdiäthyl in Äther auf Nitropropan und Zersetzung der Reaktionsmasse mit Eiswasser (BEWAD, Ж. 32, 480; *J. pr.* [2] 63, 203). — Flüssig. Kp_{748}: 152—155°. D^0: 0,9575.

3-Brom-3-nitro-pentan $C_5H_{10}O_2NBr = (C_2H_5)_2CBr\cdot NO_2$. — Flüssig. D^0: 1,4562 (BEWAD, *J. pr.* [2] 48, 379).

2-Nitroso-2-nitro-pentan, Äthyl-[propylpseudonitrol] $C_5H_{10}O_3N_2 = CH_3\cdot C(NO)(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben einer bei 299—300° schmelzenden Verbindung durch 2-stdg. Stehen von 1 g Methylpropylketoxim, gelöst in 20 g Äther, mit 0,68 g NO_2 unter Kühlung bei Lichtabschluß (BORN, *B.* 29, 94). — Tiefblaues Öl. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Zersetzt sich bei 59°, wie auch schon beim Stehen.

3-Nitroso-3-nitro-pentan, symm. Amylpseudonitrol $C_5H_{10}O_3N_2 = (C_2H_5)_2C(NO)\cdot NO_2$. *B.* Beim Stehenlassen einer ätherischen Lösung von Diäthylketoxim $(C_2H_5)_2C{:}N\cdot OH$

mit (3 Mol.) NO_2 (SCHOLL, *B.* **21**, 509). Aus 3-Nitropentan und salpetriger Säure (BEWAD, *J. pr.* [2] **63**. 203). Durch Schütteln einer äther. Lösung von 3-Brom-3-nitroso-pentan mit $AgNO_2$ (PILOTY, STOCK, *B.* **35**, 3097). — Große Tafeln (aus Äther). F: 63° (SCH.), 65—66° (B.), 63,5° (P., S.). Löst sich mit blauer Farbe in Chloroform und Äther. — Mit CrO_3 und Eisessig entsteht 3.3-Dinitropentan (BORN, *B.* **29**, 93).

1.1-Dinitro-pentan $C_5H_{10}O_4N_2 = C_4H_9\cdot CH(NO_2)_2$. *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure auf $CO(C_5H_{11})_2$ (CHANCEL, *C. r.* **94**, 399; *J.* **1882**, 453). — Flüssig. Schwerer als Wasser. Geht durch Reduktion in n-Valeriansäure über.

$K\cdot C_5H_9O_4N_2$ Blättchen. — $Ag\cdot C_5H_9O_4N_2$.

2.2-Dinitro-pentan $C_5H_{10}O_4N_2 = CH_3\cdot C(NO_2)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4,4 g Äthylpropylpseudonitrol (s. oben), gelöst in 35 g Eisessig, und 8 g CrO_3 (BORN, *B.* **29**, 95). — Campherartig riechendes Öl. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Kp_{723}: 207,5—209,5°.

3.3-Dinitro-pentan $C_5H_{10}O_4N_2 = C_2H_5\cdot C(NO_2)_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man trägt bei 35° während einer Stunde 1,4 g CrO_3 in die Lösung von 0,75 g symm. Amylpseudonitrol (s. oben) in 6 g Eisessig ein (BORN, *B.* **29**, 93). — Campherartig riechende Flüssigkeit. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Kp_{723}: 207—208° (fast unzersetzt).

2. ***2-Methyl-butan, Isopentan, Dimethyläthylmethan*** $C_5H_{12} = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_3$. *V.* (S. auch S. 54.) In amerikanischem Petroleum (vgl. z. B.: YOUNG, *Soc.* **73**, 906). Über Vorkommen in Petroleum verschiedener Herkunft vgl. ENGLER, v. HÖFER, Das Erdöl, Bd. I [Leipzig 1913], S. 241. — *B.* Aus Isoamyljodid, Zink und Wasser bei 140° (FRANKLAND, *A.* **74**, 53). Neben Homologen und den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n}, bei der Einw. von Chlorzink auf Fuselöl $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (BAUER, *J.* **1860**, 405). Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von aktivem Amyljodid mit Zink und Salzsäure in der Kälte (JUST, *A.* **220**, 152). Durch Überleiten von Trimethyläthylen in Gegenwart von Wasserstoff über reduziertes Nickel bei 150° (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **134**, 1129). — *Darst.* Aus dem rohen käuflichen Amylen kann es, nachdem durch Zusatz von Brom die ungesättigten Kohlenwasserstoffe in hochsiedende Bromide übergeführt sind, abgeschieden werden (vgl. WURTZ, *Bl.* **1863**, 300; BAUER).

Wird bei —24° nicht fest. $Kp_{760,8}$: 30,5—31,5° (R. SCHIFF, *A.* **220**, 87); Kp: 30,4° (THORPE, JONES, *Soc.* **63**, 290); Kp: 29—30° (S., S.); Kp_{760}: 27,95° (YOUNG, THOMAS, *Soc.* **71**, 440; Y., *Ph. Ch.* **29**, 193), 27,90° (SCHTSCHUKAREW, *Ph. Ch.* **55**, 104). $D_4^{10,7}$: 0,6282; $D_4^{30,5}$: 0,6132 (SCHIFF); D^0: 0,63872; $D^{30,4}$: 0,60857 (TH., J.); D^0: 0,63930 (Y., TH.); $D^{14,4}$: 0,62514 (Y.); $D^{19,1}$: 0,6206 (EIJKMAN, *C.* **1907** II, 1211). $n_\alpha^{19,1}$: 1,35310. Dispersion: EIJKMAN. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 420; vgl. TRAUBE, *Ann. d. Phys.* [4] **22**, 540; *Ph. Ch.* **68**, 293. Viscosität: THORPE, RODGER, *Transact. Royal Soc. A* **185**, 453; vgl. BRILLOUIN, *A. ch.* [8] **18**, 204. Dampfdichte bei 200° und 300°, Kondensationswärme: SCHTSCHUKAREW, *Ph. Ch.* **55**, 104; SCHTSCHUKAREW, TSCHUPROWA, *Ph. Ch.* **55**, 126. Spezifische Wärme: DIETERICI, *Ann. d. Phys.* [4] **12**, 174. Ausdehnung: THORPE, JONES, *Soc.* **63**, 275. Kritische Konstanten: PAWLEWSKI, *B.* **16**, 2633; SCHMIDT, *A.* **266**, 287; YOUNG, THOMAS, *Soc.* **71**, 440; YOUNG, *Ph. Ch.* **29**, 193; CENTNERSZWER, KALNIN, *Ph. Ch.* **60**, 443, 448. Kritische Konstanten der Lösungen verschiedener Körper in Isopentan: C., K., *Ph. Ch.* **60**, 444. — Einw. der stillen elektrischen Entladung: LOSANITSCH, *B.* **42**, 4395. Liefert beim Überleiten seiner mit Luft gemengten Dämpfe über glühendes Platin Äthylen, Propylen, Buten-(1), Buten-(2), Isobutylen, zwei Isoamylene, Butadien (?), Formaldehyd, Wasser, Kohlensäure und Kohlenstoff (v. STEPSKI, *M.* **23**, 777). Wird durch rauchende Salpetersäure zu einem Gemisch von Trinitroisopentan, Dinitroisobutan und Oxyisobuttersäure oxydiert (PONI, *C.* **1902** II, 16). Gibt mit Brom 2-Brom-2-methylbutan (PONI, *C.* **1906** I, 442). Mit CrO_2Cl_2 entsteht ein Keton C_5H_9OCl (ETARD, *Bl.* [2] **29**, 229).

1-Chlor-2-methylbutan $C_5H_{11}Cl = (CH_3)(C_2H_5)CH\cdot CH_2Cl$. Rechtsdrehende Form, „aktives Amylchlorid". *B.* Aus linksdrehendem Amylalkohol durch PCl_5 (LE BEL, *Bl.* [2] **25**, 546) oder durch Sättigen mit HCl-Gas und 5-stdg. Erhitzen im Rohr auf dem Wasserbade (CHARDIN, SIKORSKY, *C.* **1908** I, 2143; vgl. auch MARCKWALD, *B.* **34**, 479, 489). — Kp_{760}: 97,6—99°; $D^{17,5}$: 0,8812; D^{94}: 0,8055; $[\alpha]_D^{17,5}$: +1,38°; $[\alpha]_D^{94}$: +0,86° (CH., S.). Verändert bei 220° sein Drehungsvermögen nicht (GUYE, *Bl.* [3] **25**, 547).

2-Chlor-2-methylbutan, Dimethyläthylcarbinchlorid, tert.-Amylchlorid $C_5H_{11}Cl = (CH_3)_2CCl\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dimethyläthylcarbinol (WYSCHNEGRADSKY, *A.* **190**, 336) oder Methylisopropylcarbinol (WINOGRADOW, *A.* **191**, 131) und PCl_5. Aus Dimethyläthylcarbinol und HCl (BROCHET, *A. ch.* [7] **10**, 384). Beim Einleiten von Chlor in siedendes

Dimethyläthylcarbinol (BROCHET, *A. ch.* [7] **10**, 386). Beim Behandeln der Verbindung $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_3 + 2ZnCl_2$ oder $C_2H_5\cdot C(CH_3):CH_2 + 2ZnCl_2$ mit HCl-Gas (KONDAKOW, Ж. **25**, 354, 357). Aus [im rohen Isopren (aus überhitzten Terpentindämpfen gewonnen) enthaltenem] Trimethyläthylen durch HCl (BOUCHARDAT, *J.* **1879**, 577; vgl. MOKIEWSKY. Ж. **30**, 885; *C.* **1899** I, 589). — Kp: 86°; D^0: 0,889; D^{19}: 0,870 (WYSCHNEGRADSKY). D^{15}: 0.87086; D^{25}: 0,86219 (PERKIN, *J. pr.* [2] **31**, 494). D_4^{15}: 0,8706 (BR.). n_D^{15}: 1,407 (BR.). Dielektrizitätskonstante: JAHN, MÖLLER, *Ph. Ch.* **13**, 387. — Vereinigt sich zwischen 5° und 15° mit Mg zu einer Organomagnesiumverbindung; bei höherer Temperatur überwiegt die Nebenreaktion: $2C_5H_{11}Cl + Mg = MgCl_2 + C_5H_{12} + C_5H_{10}$ (BOUVEAULT, *C. r.* **138**, 1108).

3-Chlor-2-methylbutan, Methylisopropylcarbinchlorid $C_5H_{11}Cl = (CH_3)_2CH\cdot CHCl\cdot CH_3$. *B.* Aus Isopropyläthylen $(CH_3)_2CH\cdot CH:CH_2$ und Salzsäure bei 100° (BERTHELOT, *A.* **127**, 71; WURTZ, *A.* **129**, 368). — Kp: 91° bei 753,1 mm (WYSCHNEGRADSKY, *A.* **190**, 357). Spez. Gew.: 0,883 bei 0° (WURTZ).

4-Chlor-2-methylbutan, Isoamylchlorid $C_5H_{11}Cl = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Isoamylalkohol und PCl_5 (CAHOURS, *A.* **37**, 164), HCl (BALARD, *A.* **52**, 312) oder SCl_2 (CARIUS, FRIES, *A.* **109**, 2). Aus Isoamylamin und NOCl in m-Xylollösung bei —15° bis —20° (SSOLONINA, Ж. **30**, 431; *C.* **1898** II, 888). — *Darst.* Durch Einw. von HCl-Gas auf siedenden Isoamylalkohol (MOUNEYRAT, *A. ch.* [7] **20**, 538). Durch Erhitzen von mit HCl-Gas gesättigtem Isoamylalkohol [evtl. nach Hinzufügen von ½ Vol. höchst konz. Salzsäure (MALBOT, *Bl.* [3] **1**, 603)] im Rohr (GLEDITSCH, *Bl.* [3] **35**, 1094). Durch Einw. von Isoamylalkohol auf PCl_3 in Gegenwart von $ZnCl_2$ (DEHN, DAVIS, *Am. Soc.* **29**, 1332).

Physikalische Eigenschaften: $Kp_{733,8}$: 98,9° (korr.); D^0: 0,8928 (BALBIANO, *J.* **1876**, 348). [Diese Daten beziehen sich auf reines 4-Chlor-2-methylbutan; die folgenden Angaben sind wohl alle auf Präparate aus Gärungs-isoamylalkohol bezüglich.] Kp: 100,9° (korr.); D^0: 0,8859; $D^{15,1}$: 0,8625 (KOPP, *A.* **95**, 338). $Kp_{758,4}$: 99,5—99,7°; $D_4^{99,5}$: 0,7903 (R. SCHIFF, *B.* **19**, 562). $D_4^{17,5}$: 0,8003; n_D^{15}: 1,41118 (GLEDITSCH, *Bl.* [3] **35**, 1094). Absorptionsspektrum: SPRING, *R.* **16**, 1. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 387.

Wird von Wasser bei 125° sehr langsam zersetzt (BUTLEROW, *A.* **144**, 34; NIEDERIST, *A.* **186**, 392). Mit CrO_2Cl_2 entsteht ein Keton C_5H_9OCl (ETARD, *Bl.* [2] **29**, 229). Bei 6-stdg. Erhitzen mit Al im Rohr auf 270° entstehen Butan, Wasserstoff, CH_4 und ein festes Prod., das mit Wasser hauptsächlich Wasserstoff und etwas Isopentan neben Olefinen und Acetylenen liefert (SPENCER, WALLACE, *Soc.* **93**, 1830). Chlorieren von Isoamylchlorid: BUFF, *A.* **148**, 350. Beim Erhitzen mit Brom und Eisendraht entsteht Isoamylbromid (HERZFELDER, *B.* **26**, 1261). Läßt sich durch HNO_3 bei 125° in $(CH_3)_2C(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$ überführen (KONOWALOW, *C.* **1906** II, 1552). Mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine Säure $C_5H_{10}(OH)\cdot SO_3H$ (s. Syst. No. 328) (WORSTALL, *Am. Soc.* **25**, 932).

2.3-Dichlor-2-methylbutan, Trimethyläthylendichlorid $C_5H_{10}Cl_2 = (CH_3)_2CCl\cdot CHCl\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben C_5H_9Cl und $(CH_3)_2CCl\cdot C_2H_5$ beim Einleiten von Chlor in Trimethyläthylen (KONDAKOW, Ж. **17**, 302). Bei der Einw. von Chlor auf Dimethyläthylcarbinol (BROCHET, *A. ch.* [7] **10**, 385). — Kp: 130—135° (K.), 137° (B.); Kp_{17}: 33—35° (FROEBE, HOCHSTETTER, *M.* **23**, 1082). D_4^{15}: 1,068 (B.). n_D^{15}: 1,445 (B.). Liefert beim Erhitzen mit Wasser Methylisopropylketon (F., H.).

2.4-Dichlor-2-methylbutan $C_5H_{10}Cl_2 = (CH_3)_2CCl\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus asymm. Dimethylallen durch rauchende Chlorwasserstoffsäure im Rohr bei 80—90° (KONDAKOW, *C.* **1890** I, 311; Ж. **24**, 513; *B.* **26** Ref., 96). Aus Isopren und rauchender Chlorwasserstoffsäure (BOUCHARDAT, *C. r.* **89**, 1118). — Kp: 152—154° (unter geringer Zers.) (K.).

3.3-Dichlor-2-methylbutan, β-Dichlorisopentan $C_5H_{10}Cl_2 = (CH_3)_2CH\cdot CCl_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylisopropylketon und PCl_5 (BÉHAL, *Bl.* [2] **48**, 25). — Liefert mit alkoholischem Kali bei 130° Isopropylacetylen.

3.4-Dichlor-2-methylbutan, Isopropyläthylendichlorid $C_5H_{10}Cl_2 = (CH_3)_2CH\cdot CHCl\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Isopropyläthylen und Chlor (KONDAKOW, Ж. **20**, 144). — Kp: 143—145°. Spez. Gew.: 1,1106 bei 0°, 1,0923 bei 17,5°. — Wird durch Kochen mit Pottaschelösung kaum angegriffen (K.). Liefert beim Erhitzen mit Wasser Methylisopropylketon, Isopropyläthylenglykol, Isopropylacetylen (FROEBE, HOCHSTETTER, *M.* **23**, 1079).

4.4-Dichlor-2-methylbutan, Isoamylidenchlorid $C_5H_{10}Cl_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHCl_2$. *B.* Aus Isovaleraldehyd und PCl_5 (EBERSBACH, *A.* **106**, 265). Beim Einleiten von Chlor in mit Jod versetztes Diisoamylsulfid (SPRING, LECRENIER, *Bl.* [2] **48**, 627). — Kp: 130°; spez. Gew.: 1,05 bei 24° (E.). — Gibt mit Ätzkali Chloramylen $(CH_3)_2CH\cdot CH:CHCl$ und dann Isopropylacetylen C_5H_8 (BRUYLANTS, *B.* **8**, 413).

2.3.3-Trichlor-2-methylbutan $C_5H_9Cl_3 = (CH_3)_2CCl\cdot CCl_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf $(CH_3)_2C:CCl\cdot CH_3$ (BROCHET, *A. ch.* [7] **10**, 385). — Kp: 176°. D_4^{0}: 1,215. n_D^{21}: 1,472.

4.4.4-Trichlor-2-methylbutan, Isobutylchloroform $C_5H_9Cl_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CCl_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in mit Jod versetztes Diisoamylsulfid (SPRING, LECRENIER, *Bl.* [2] **48**, 627). — Liefert beim Erhitzen mit Ag_2O und Wasser Isovaleriansäure.

Trichlorderivate des 2-Methylbutans $C_5H_9Cl_3$. *B.* Man leitet in 4-Chlor-2-methylbutan, welches mit $AlCl_3$ versetzt ist, Chlor ein (MOUNEYRAT, *A. ch.* [7] **20**, 539).

a) Krystallinisches Derivat. F: 115—116°. Kp: 175—178°.

b) Flüssiges Derivat. Kp: 180—185°. D^{16}: 1,234.

Tetrachlorderivat des 2-Methylbutans $C_5H_8Cl_4$. *B.* Vgl. die Trichlorderivate. Das Einleiten muß länger fortgesetzt werden (MOUNEYRAT, *A. ch.* [7] **20**, 540). — Kp: 220° bis 225°. D^{16}: 1,427.

Tetrachlor-2-methylbutan $C_5H_8Cl_4$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in mit Jod versetztes Diisoamylsulfid (SPRING, LECRENIER, *Bl.* [2] **48**, 627).

3.3.4.4.4-Pentachlor-2-methylbutan $C_5H_7Cl_5 = (CH_3)_2CH \cdot CCl_2 \cdot CCl_3$. *B.* Beim Chlorieren von Diisoamylsulfid (SPRING, LECRENIER, *Bl.* [2] **48**, 627). — Kp: 235—240°. — Liefert beim Erhitzen mit Ag_2O und Wasser CO_2 und Buttersäure.

Pentachlorderivat des 2-Methylbutans $C_5H_7Cl_5$. *B.* Vgl. das Tetrachlorderivat (MOUNEYRAT, *A. ch.* [7] **20**, 542). — F: 76—77°. Kp_{10}: 145—150°.

2.3.3.4.4.4(?)-Hexachlor-2-methylbutan $C_5H_6Cl_6 = (CH_3)_2 \cdot CCl \cdot CCl_2 \cdot CCl_3$(?). *B.* Beim Chlorieren von Diisoamylsulfid (SPRING, LECRENIER, *Bl.* [2] **48**, 627).

1-Brom-2-methylbutan, β-Methyl-butylbromid, Bromid des Sekundärbutylcarbinols $C_5H_{11}Br = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2Br$.

a) Rechtsdrehende Form, „aktives Amylbromid". *B.* Aus linksdrehendem Amylalkohol, Phosphor und Brom (LE BEL, *Bl.* [2] **25**, 545; CHAPMAN, SMITH, *Z.* **1869**, 471). Man sättigt linksdrehenden Amylalkohol mit HBr bei 0° und erhitzt dann 3 Std. auf 100° (MARCKWALD, *B.* **37**, 1046). Aus linksdrehendem Amylalkohol und PBr_3 (JONES, *Soc.* **87**, 138). — Kp: 118—120°; D_4^{20}: 1,221; $[\alpha]_D^{20}$: +3,68° (M.). Kp_{760}: 120—120,5°; D_4^{15}: 1,224; $[\alpha]_D^{15}$: +3,8° (J.). Kp: 121—121,4°; $D^{11,5}$: 1,2072; D^{115}: 1,0973; $[\alpha]_D^{11,5}$: +3,69°; $[\alpha]_D^{115}$: +2,71° (CHARDIN, SIKORSKY, *C.* **1908** I, 2143). — Wird bei der Umsetzung mit Silberacetat teilweise racemisiert (MARCKWALD, NOLDA, *B.* **42**, 1591).

b) Inaktive Form. *B.* Aus inaktivem Sekundärbutylcarbinol und HBr (LIEBEN, ZEISEL, *M.* **7**, 62). — Kp: 116,5—118° (korr.) bei 753,9 mm Hg (von 0°). $D^{20,7}$: 1,222.

2-Brom-2-methylbutan, Dimethyläthylcarbinbromid, tert.-Amylbromid $C_5H_{11}Br = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus Dimethyläthylcarbinol und HBr (WYSCHNEGRADSKY, *A.* **190**, 337). Aus [im rohen Isopren (aus überhitzten Terpentindämpfen gewonnen) enthaltenem] Trimethyläthylen durch HBr (BOUCHARDAT, *J.* **1879**, 577; vgl. MOKIEWSKY, *Ж.* **30**, 885; *C.* **1899** I, 589). Aus 2-Methylbutan und Brom (PONI, *C.* **1906** I, 442). — Gelbliche, ätherisch riechende Flüssigkeit. Kp_{744}: 108—109° (unter Zers.); D_4^0: 1,2439; $D_4^{19,9}$: 1,2159; n_D: 1,44207 (P.). — Gibt beim Erhitzen auf 220° 3-Brom-2-methylbutan und ein Gemisch von 1-Brom-2-methylbutan und 4-Brom-2-methylbutan (FAWORSKI, *A.* **354**, 348; *C.* **1908** I, 1041).

3-Brom-2-methylbutan, Methylisopropylcarbinbromid $C_5H_{11}Br = (CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Aus Isopropyläthylen $(CH_3)_2CH \cdot CH:CH_2$ und Bromwasserstoff (WYSCHNEGRADSKY, *A.* **190**, 357). Aus 2-Brom-2-methylbutan beim Erhitzen im Rohr auf 220°, neben anderen Produkten (FAWORSKI, *A.* **354**, 349; *C.* **1908** I, 1041). — Kp: 114° bis 116° (W.).

4-Brom-2-methylbutan, Isoamylbromid $C_5H_{11}Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Aus Isoamylalkohol, Phosphor und Brom (CAHOURS, *A.* **30**, 298). Beim Erhitzen von Isoamylchlorid mit Brom und Eisendraht auf 100° (HERZFELDER, *B.* **26**, 1261). — *Darst.* Aus Isoamylalkohol und PBr_3 (NEYER, *Am. Soc.* **23**, 392). Durch Einleiten von HBr-Gas in erhitzten Isoamylalkohol (FOURNIER, *Bl.* [3] **35**, 624). Man destilliert langsam ein Gemisch aus 3 Mol.-Gew. wäßr. Bromwasserstoffsäure und 1 Mol.-Gew. Isoamylalkohol (NORRIS, *Am.* **38**, 640).

Kp: 120,4° bei 745 mm; spez. Gew.: 1,2358 bei 0° (BALBIANO, *J.* **1876**, 348). [Diese Daten sind an reinem 4-Brom-2-methylbutan ermittelt; die folgenden Angaben über physikalische Eigenschaften beziehen sich wohl alle auf Präparate, die aus Gärungsamylalkohol gewonnen sind.] Spez. Gew.: 1,2058 bei 22° (LACHOWICZ, *A.* **220**, 171). Kp: 118,5° bei 756,3 mm; spez. Gew.: 1,0881 bei 118°/4° (R. SCHIFF, *B.* **19**, 563; vgl. *B.* **14**, 2766). Kp: 17,8° bei 10,2 mm, 24,3° bei 17,32 mm, 27,6° bei 20,76 mm, 39,0° bei 39,06 mm, 48,7° bei 65,72 mm, 118,6° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck*, S. 90). Spez. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* **2**, 649. Absorptionsspektrum: SPRING, *R.* **16**, 1. — Bei kurzem Erhitzen mit Mg entsteht Diisoamyl und ein festes Prod., aus dem Wasser kleine

Mengen Isopentan entwickelt (SPENCER, CREWDSON, *Soc.* **93**, 1825). Bei kurzem Erhitzen mit Al entsteht ein Prod., das mit Wasser Isopentan und Wasserstoff neben wenig ungesättigten Kohlenwasserstoffen liefert (SPENCER, WALLACE, *Soc.* **93**, 1829). Liefert bei der Einw. auf Acetophenon in Gegenwart von Na in Benzol Phenyl-isoamyl-methylcarbinol, bei der Einw. auf Benzophenon in Gegenwart von Na in Äther 1.1-Diphenyl-4-methylpenten-(1) neben anderen Produkten (SCHORIGIN, *B.* **41**, 2714, 2716). Gibt bei Einw. von Benzoesäureäthylester und Na in Äther Phenyl-diisoamyl-carbinol neben anderen Produkten (SCHORIGIN, *B.* **40**, 3115).

1.2-Dibrom-2-methylbutan $C_5H_{10}Br_2 = CH_3 \cdot CBr(CH_2Br) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben $(CH_3)_2CBr \cdot CHBr \cdot CH_3$ durch Eintröpfeln von Brom in Dimethyläthylcarbinol bei 50° (IPATJEW, Ж. **27**, 357). Aus 2-Methylbuten-(1) und Brom in ätherischer Lösung (WASSILJEW, Ж. **30**, 993; *C.* **1899** I, 775). — Kp: 172—174°; D^0: 1,6921; D^{21}: 1,6638 (W.). — Liefert beim Erhitzen mit H_2O und PbO Methyläthylacetaldehyd (I.).

1.4-Dibrom-2-methylbutan, β-Methyl-tetramethylendibromid $C_5H_{10}Br_2 = CH_2Br \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Aus Trimethyläthylendibromid beim Erhitzen im Rohr auf 180° bis 185° (FAWORSKI, *A.* **354**, 382; *C.* **1908** I, 1041). — $Kp_{11,5}$: 80—83°. D_0^0: 1,7491. D_0^{20}: 1,7225.

2.3-Dibrom-2-methylbutan, Trimethyläthylendibromid $C_5H_{10}Br_2 = (CH_3)_2CBr \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 10 g Brom in 45 g Trimethyläthylen, verdünnt mit dem halben Vol. Äther (MICHAILENKO, Ж. **27**, 56). Durch allmähliches Eintragen bei 50° von 189 g Brom in 100 g Dimethyläthylcarbinol (IPATJEW, Ж. **27**, 357). Aus Dimethyltrimethylen durch Brom (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] **62**, 271).

Flüssig. F: +7° (BLAISE, COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 583). Kp_{10}: 58—60° (M.). Kp_{14}: 57° (B., C.). Kp_{16}: 64—66° (I.). Kp_{17}: 61—64° (FROEBE, HOCHSTETTER, *M.* **23**, 1081). D^0: 1,7005. D^{25}: 1,5729 (I.). — Geht bei 180—185° teilweise in Dimethyltrimethylendibromid $(CH_3)_2CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, Isopropyläthylendibromid $(CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ und β-Methyltetramethylendibromid $CH_2Br \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ über; daneben entstehen Monobrom- und Tribromsubstitutionsprodukte des 2-Methylbutans (FAWORSKI, *A.* **354**, 377; *C.* **1908** I, 1041). Gibt durch Einw. von Zinkstaub in alkoholischer Lösung Trimethyläthylen (IPATJEW, Ж. **30**, 292; *C.* **1898** II, 472). Liefert beim Erhitzen mit Wasser Methylisopropylketon (FROEBE, HOCHSTETTER, *M.* **23**, 1081), ebenfalls beim Erhitzen mit 15—20 Vol. Wasser und Bleioxyd auf 140—150° (ELTEKOW, Ж. **10**, 215; MICHAILENKO; IPATJEW). Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge entsteht $(CH_3)_2C:CBr \cdot CH_3$. Bei der Einw. von Mg (+ etwas Jod) in Äther entsteht ein öliges Prod., welches bei der Behandlung mit Benzaldehyd in Äther die Verbindung $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot MgBr) \cdot CH(CH_3) \cdot CBr(CH_3)_2$ liefert (AHRENS, STAPLER, *B.* **38**, 1298). Reagiert mit Natracetessigester unter Bildung von $(CH_3)_2C:CBr \cdot CH_3$ (SSOLONINA, *C.* **1905** I, 145). Bei der Einw. auf Trimethylamin in Alkohol bei 100° entstehen $Br(CH_3)_3N \cdot C(CH_3):C(CH_3)_2$ und $Br(CH_3)_3N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_3Br$ (E. SCHMIDT, KLEINE, *A.* **337**, 98).

2.4-Dibrom-2-methylbutan, ω-Dimethyltrimethylendibromid, Isopren-bis-hydrobromid $C_5H_{10}Br_2 = (CH_3)_2CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Beim Eintröpfeln von Eisessig-Bromwasserstoffsäure (mit 73% HBr) in Isopren unter Kühlung (IPATJEW, *J. pr.* [2] **55**, 2, 8; vgl. BOUCHARDAT, *J.* **1879**, 577). Aus 2-Methylbutadien-(2.3) und Eisessig-HBr (I., *J. pr.* [2] **53**, 149). Aus Trimethyläthylendibromid $(CH_3)_2CBr \cdot CHBr \cdot CH_3$ beim Erhitzen im Rohr auf 180—185° (FAWORSKI, *A.* **354**, 378; *C.* **1908** I, 1041). — Flüssig. Kp_{16}: 74—75° (I.). Kp_{10}: 61° (F.). D^0: 1,6969 (I.). — Geht beim Erhitzen auf 180—182° teilweise in Trimethyläthylendibromid über (FAWORSKI, *A.* **354**, 385). Alkoholisches Kali spaltet in HBr und Isopren; daneben entsteht gem.-Dimethylallyl-äthyläther $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ (I., *J. pr.* [2] **59**, 522, 525). Gibt durch Einw. von Zinkstaub in alkoholischer Lösung Isopropyläthylen $(CH_3)_2CH \cdot CH:CH_2$ (I., *C.* **1901** I, 1195). Reagiert mit Natracetessigester unter Bildung von Dimethylallyl-acetessigester, Bis-[dimethylallyl]-acetessigester und Dimethylallyl-äthyläther $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ (SSOLONINA, *C.* **1905** I, 145).

3.4-Dibrom-2-methylbutan, Isopropyläthylendibromid $C_5H_{10}Br_2 = (CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. *B.* Aus Isopropyläthylen und Brom (IPATJEW, *C.* **1898** II, 472). — Kp_{19}: 64—66° (I.). Kp_{20}: 74—76° (BRAUN, *M.* 17, 218). D_0^0: 1,7162 (I.). — Gibt mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung Isopropyläthylen. Liefert beim Erhitzen mit Wasser Methylisopropylketon, Isopropyläthylenglykol, Isopropylacetylen (FROEBE, HOCHSTETTER, *M.* **23**, 1078).

4.4-Dibrom-2-methylbutan, Isoamylidenbromid, Isobutyldibrommethan $C_5H_{10}Br_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr_2$. *B.* Aus Isovaleraldehyd und PCl_3Br_2 (BRUYLANTS, *B.* **8**, 406). — Kp: 170—180°. — Liefert beim Kochen mit alkoholischem Kali das Bromamylen $(CH_3)_2CH \cdot CH:CHBr$.

3-Chlor-2.3-dibrom-2-methylbutan $C_5H_9ClBr_2 = (CH_3)_2CBr \cdot CClBr \cdot CH_3$. *B.* Durch Zutropfen von Brom zur gekühlten äther. Lösung von $(CH_3)_2C:CCl \cdot CH_3$ (KRASSUSKI, Ж.

33, 17; *C.* **1901** I, 995). — Federartige, in den gewöhnlichen organischen Solvenzien leicht lösliche Krystalle vom Schmelzpunkt 197°. Erstarrt bei 193° (K.).

Aus einem $(CH_3)_2C:CCl\cdot CH_3$ enthaltenden Flüssigkeitsgemisch erhielt BROCHET (*A. ch.* [7] **10**, 382) durch Bromwasser ein flüssiges 3-Chlor-2.3-dibrom-2-methylbutan mit den Eigenschaften: Kp: 215—217° (nicht unzersetzt); Kp_{15}: 95°; D_4^{15}: 1,8153; n_D^{15}: 1,535.

2.3.3-Tribrom-2-methylbutan $C_5H_9Br_3 = CH_3\cdot CBr_2\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Durch allmähliches Hinzufügen von 4,5 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure zu einem Gemisch von 5 ccm Trimethylbromäthylen und 4,5 ccm Amylnitrit (J. SCHMIDT, LEIPPRAND, *B.* **37**, 548). Aus Monobromtrimethyläthylen und 2 At.-Gew. Brom (J. S., L., *B.* **37**, 549). — Nadeln (aus Alkohol). Leicht flüchtig, riecht campherähnlich. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Aceton; leicht in heißem Eisessig und Alkohol.

1.2.3.4-Tetrabrom-2-methylbutan, Isoprentetrabromid $C_5H_8Br_4 = CH_2Br\cdot CBr(CH_3)\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. *B.* Durch Bromieren von Isopren oder Isoprendibromid (TILDEN, *J.* **1882**, 405; MOKIEWSKY, *C.* **1899** I, 590). — Beständige, dicke, fast geruchlose Flüssigkeit. Kp: 155—160°.

3.3.4.4-Tetrabrom-2-methylbutan $C_5H_8Br_4 = (CH_3)_2CH\cdot CBr_2\cdot CHBr_2$. *B.* Aus Isopropylacetylen und Brom (BRUYLANTS, *B.* **8**, 407). — Flüssig. Kp: 275°.

Pentabrom-2-methylbutan $C_5H_7Br_5$. *B.* Durch Einw. von Brom und $AlBr_3$ auf Isoamylbromid (MOUNEYRAT, *A. ch.* [7] **20**, 566). — Krystalle. F: 112°.

1-Jod-2-methylbutan $C_5H_{11}I = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2I$.

Rechtsdrehende Form, „aktives Amyljodid". *B.* Beim Sättigen des linksdrehenden Amylalkohols mit trocknem Jodwasserstoff und Erhitzen auf 100° (KLAGES, SAUTTER, *B.* **37**, 651; vgl. LE BEL, *Bl.* [2] **25**, 545; JUST, *A.* **220**, 150). — *Darst.* Durch Kochen von linksdrehendem Amylalkohol mit unzersetzt siedender Jodwasserstoffsäure (MARCKWALD, NOLDA, *B.* **42**, 1589). — Physikalische Eigenschaften (Zusammenstellung älterer Angaben): K., S. Kp_{760}: 148° (korr.); D_4^{15}: 1,5232; D_4^{12}: 1,5287; n_D^{15}: 1,4981; n_D^{12}: 1,5007; $[\alpha]_D^{15}$: +5,78°; $[\alpha]_D^{20}$: +5,88° (K., S.). D_4^{20}: 1,524; $[\alpha]_D^{20}$: +5,64°. Rotationsdispersion: MARCKWALD, *B.* **37**, 1045. — Liefert mit Zn + HCl Isopentan. Bei Einw. von Natrium auf ein Gemenge mit Äthyljodid entsteht rechtsdrehendes Methyläthylpropylmethan (JUST). Wird bei der Umsetzung mit Silberacetat oder Silberoxyd teilweise racemisiert. Gibt bei 15-stdg. Kochen mit KCN d-Amylcyanid (M., N.).

2-Jod-2-methylbutan, Dimethyläthylcarbinjodid, tert.-Amyljodid $C_5H_{11}I = (CH_3)_2CI\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dimethyläthylcarbinol und HI (WYSCHNEGRADSKY, *A.* **190**, 337). Beim Erwärmen von 3-Jod-2-methylbutan mit HI (WINOGRADOW, *A.* **191**, 131). Aus 1.1-Dimethyltrimethylen und HI (GUSTAVSON, POPPER, *J. pr.* [2] **58**, 459). — Kp: 127—128° bei 737,8 mm; spez. Gew.: 1,524 bei 0°, 1,497 bei 19° (WYSCHNEGRADSKY). Kp: 124—125° (i. D.) (KONDAKOW, Ж. **17**, 294). — Setzt sich beim Schütteln mit $1^1/_2$ Tln. kaltem Wasser schon nach $1^1/_2$ Stunden völlig um in HI und Dimethyläthylcarbinol (K. BAUER, *A.* **220**, 159). Beim Erhitzen mit Methylalkohol auf 100° werden glatt Methyljodid und Dimethyläthylcarbinol gebildet. Beim Erhitzen mit Methylacetat auf 100° entstehen Methyljodid, Essigsäure und Trimethyläthylen (BAUER). Mit alkoholischem Kali entstehen die beiden Amylene $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_3$ und $CH_3\cdot C(C_2H_5):CH_2$.

3-Jod-2-methylbutan (?) $C_5H_{11}I = (CH_3)_2CH\cdot CHI\cdot CH_3$ (?). *B.* Aus Isopropyläthylen und HI (WYSCHNEGRADSKY, *A.* **190**, 356). — Kp: 137—139°. — Geht beim Behandeln mit Bleioxyd und Wasser in Dimethyläthylcarbinol über.

4-Jod-2-Methylbutan, Isoamyljodid $C_5H_{11}I = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2I$. *B.* Aus Isoamylalkohol, Jod und Phosphor (CAHOURS, *A.* **30**, 297; FRANKLAND, *A.* **74**, 42; LOCQUIN, *Bl.* [3] **31**, 600); beigemengtes Fuselöl entfernt man durch Schütteln mit sehr konz. Chlorwasserstoffsäure (MALBOT, *Bl.* [3] **1**, 604). Man destilliert langsam ein Gemisch aus 3 Mol.-Gew. wäßr. Jodwasserstoffsäure (D: 1,70) und 1 Mol.-Gew. Isoamylalkohol; Ausbeute 80% (NORRIS, *Am.* **38**, 640). Durch Eintragen von fein zerriebenem Jod in die äther. Lösung von Magnesiumisoamylchlorid; Ausbeute 80% (BODROUX, *C. r.* **135**, 1350). Beim Kochen von Benzoyljodid mit Äthylisoamyläther, neben anderen Produkten (KISHNER, *C.* **1909** II, 1132). — Kp_{765}: 147° (korr.) [Präparat aus synthetischem Isoamylalkohol] (L.). Dichte [beobachtet an Präparaten aus Gärungsamylalkohol]: D^0: 1,4676; $D^{22,3}$: 1,4387 (KOPP, *A.* **95**, 345); D_4^{17}: 1,3098 (R. SCHIFF, *B.* **19**, 564). — Liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Kali oder Natriumäthylat (bezw. Natriumisoamylat) Isopropyläthylen und Isoamyläthyläther (bezw. Diisoamyläther), und zwar von letzterem um so mehr, je langsamer die Umsetzung, d. h. je niedriger die Reaktionstemperatur ist (NEF, *A.* **318**, 7). Beim Erhitzen mit Bleioxyd auf 240° entsteht nur Trimethyläthylen (ELTEKOW, *B.* **11**, 414; NEF). Gibt beim Erhitzen mit trocknem Mg Isoamylmagnesiumjodid (SPENCER, *B.* **41**, 2303; SP.,

CREWDSON, *Soc.* **93**, 1824). Bei kurzem Erhitzen mit Al entsteht ein Prod., das mit Wasser Isopentan und Wasserstoff neben wenig Olefinen liefert (SPENCER, WALLACE, *Soc.* **93**, 1829). Liefert beim Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 140° Butan (KLUGE, *A.* **282**, 227).

Halogenderivate des 2-Methylbutans von zweifelhafter Individualität.
Über **x-Fluor-2-methylbutan** siehe YOUNG, *Soc.* **39**, 490.

x-Dichlorisopentan, gechlortes Isoamylchlorid $C_5H_{10}Cl_2$. *B.* Beim Chlorieren von Isoamylchlorid (BUFF, *A.* **148**, 350). — Kp: 155—160°. Spez. Gew.: 1,194 bei 0°. — Entwickelt mit Natrium ein Amylen (Kp: 28—30°).

x-Dichlorisopentan $C_5H_{10}Cl_2$ aus Fuselöl-Amylen (BAUER, *Z.* **1866**, 380, 667). Chlor verbindet sich bei —17° direkt mit Amylen zu $C_5H_{10}Cl_2$. Bei Zimmertemperatur tritt aber daneben noch Substitution ein, und bei Kochhitze werden zugleich C_5H_9Cl, $C_5H_9Cl_3$ und $C_5H_8Cl_4$ (s. unten) gebildet. — *Darst.* Man läßt zu (wenig mehr als 1 Mol.-Gew.) mit Eis und Salz gekühltem PCl_5 (1 Mol.-Gew.) Amylen langsam hinzufließen, läßt einige Tage stehen und gießt dann in einen Scheidetrichter auf Eisstücke, wobei man das gebildete Wasser sofort ablaufen läßt (HELL, WILDERMANN, *B.* **24**, 217). — Kp: 145°; D^0: 1,2219 (B., *Z.* **1866**, 668). D^9: 1,058 (GUTHRIE, *A.* **121**, 115). Kp: 130—133°; Kp_{12}: 28—29° (H., W.).

x-Trichlorisopentan $C_5H_9Cl_3$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf Fuselöl-Amylen, neben anderen Produkten (HELL, WILDERMANN, *B.* **24**, 217). Entsteht auch beim Erwärmen von Monochloramylen mit PCl_5 (H., W.). — Campherähnliche Krystalle. Kp: 174—180°; Kp_{12}: 63—65°.

x-Tetrachlorisopentan $C_5H_8Cl_4$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf Fuselöl-Amylen (neben anderen Produkten) (BAUER, *Z.* **1866**, 380, 667). — Flüssig. Kp: 230—240°. Spez. Gew.: 1,4292 bei 0°.

x-Dibromisopentan, Amylenbromid $C_5H_{10}Br_2$ aus Fuselöl-Amylen (CAHOURS, *C. r.* **31**, 294; WURTZ, *A. ch.* [3] **55**, 458; BUFF, *A. Spl.* **4**, 167; HELL, WILDERMANN, *B.* **24**, 221). Kp: 175°; Kp_{12}: 61,5° (HELL, WILDERMANN). — Amylenbromid zerfällt bei längerem Kochen mit 30 Tln. Wasser in HBr und Methylisopropylketon $C_5H_{10}O$. Alkoholisches KCN spaltet HBr ab. Es zerfällt mit alkoholischem Kali in HBr und Bromamylen C_5H_9Br, das bei 100—110° siedet; dieses vereinigt sich mit Chlor und Brom zu krystallisierten Verbindungen $C_5H_9BrCl_2$ und [F: 207° (H., W.)] $C_5H_9Br_3$ (BAUER, *A.* **120**, 167) und bildet mit alkoholischem Kali bei 150° den Äther $C_5H_9\cdot O\cdot C_2H_5$ (ELTEKOW, *Ж.* **9**, 173; *B.* **10**, 706). Schüttelt man das Bromamylen mit dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure und destilliert das Produkt, so entsteht Diäthylketon $(C_2H_5)_2CO$ (?). Silberacetat wirkt auf die Verbindung $C_5H_9Br_3$ ein und erzeugt den Essigester des Bromamylenglykols $C_5H_8Br(C_2H_3O_2)_2$ (BAUER, *J.* **1861**, 664). Mit alkoholischem Kali erhält man aus $C_5H_9Br_3$ Dibromamylen $C_5H_8Br_2$ und den Brompentenyl-äthyläther $C_5H_8Br\cdot O\cdot C_2H_5$ (REBOUL, *A.* **133**, 84). Letzterer siedet bei 177—180° und besitzt das spez. Gew.: 1,23 bei 19°; durch alkoh. Kali bei 150—160° entsteht daraus Pentinyl-äthyläther $C_5H_7\cdot O\cdot C_2H_5$ (Kp: 125—130°). Einw. von Trimethylamin auf Amylenbromid: SCHMIEDEBERG, HARNACK, *J.* **1876**, 805.

x-Tribromisopentan $C_5H_9Br_3$ aus Fuselöl-Amylen. *B.* Bei der Einw. von Brom auf Fuselölamylen (neben anderen Produkten) (HELL, WILDERMANN, *B.* **24**, 221). — Flüssig. Kp_{20}: 118—119°; Kp_{12}: 106°.

x-Tribromisopentan $C_5H_9Br_3$ aus Isoamylalkohol. *B.* Bei Einw. eines Gemenges von konz. Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure auf Isoamylalkohol in der Wärme (NIEMILOWICZ, *M.* **10**, 827). — Kp_{100}: 175°. Feuchtes Silberoxyd erzeugt eine bei 98° siedende ölige Verbindung.

2-Nitroso-2-methylbutan $C_5H_{11}ON = C_2H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot NO$. *B.* Bei der Oxydation von tert.-Amylamin $C_2H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot NH_2$ mit Sulfomonopersäure neben anderen Verbindungen (BAMBERGER, SELIGMANN, *B.* **36**, 692). — Weiße Nadeln oder farblose Säulen von campherartigem Geruch. F: 50—50,5°. Sehr leicht flüchtig. Leicht löslich in organischen Mitteln; die zuerst farblosen Lösungen färben sich schnell blau.

2-Chlor-3-nitroso-2-methylbutan, Trimethyläthylen-nitrosochlorid.
a) Monomolekulare Verbindung $C_5H_{10}ONCl = Cl(CH_3)_2C\cdot CH(NO)\cdot CH_3$. (Zur Konstitution vgl. auch J. SCHMIDT, *B.* **36**, 1765). — *B.* Als primäres Prod. bei der Einw. von rauchender Chlorwasserstoffsäure auf das Gemisch von Trimethyläthylen und Amylnitrit (in unreinem Zustande). In reinem Zustande durch kurzes Erwärmen der bimolekularen Verbindung (s. unten) für sich auf 75° oder mit Äther (J. SCHMIDT, *B.* **35**, 3732). — Blaugrüne Flüssigkeit, die sich nach wenigen Minuten zur bimolekularen Verbindung

polymerisiert. Geht beim längeren Erwärmen auf 75° glatt in Methyl-chlorisopropyl-ketoxim über. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und heißer Essigsäure außer NH_3 keine basischen Produkte. Spaltet beim Erwärmen mit Säuren kein Hydroxylamin ab.

b) Dimolekulare Verbindung, Bis-Trimethyläthylen-nitrosochlorid, „Amylennitrosylchlorid" $C_{10}H_{20}O_2N_2Cl_2 = (C_5H_{10}ONCl)_2$. *B.* Beim Einleiten von NOCl in kalt gehaltenes Trimethyläthylen (TILDEN, SUDBOROUGH, *Soc.* **63**, 482; vgl. TÖNNIES, *B.* **12**, 169). — *Darst.* Durch langsames Eintragen von eiskalter rauchender Chlorwasserstoffsäure in ein gut gekühltes Gemisch von Trimethyläthylen und Isoamylnitrit (WALLACH, *A.* **245**, 246; J. SCHMIDT, *B.* **35**, 3730). — Weiße Prismen. Schmilzt bei 74—75° zu einer blaugrünen Flüssigkeit. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, wenig in Alkohol und Ligroin. Die Lösungen sind bei gewöhnlicher Temperatur farblos, nehmen aber beim Erwärmen von ca. 35° an infolge beginnender, mit steigender Temperatur schnell fortschreitender Dissoziation (zum monomolekularen Trimethyläthylen-nitrosochlorid) eine blaugrüne Farbe an, die beim Abkühlen der Lösungen wieder verschwindet; diese Dissoziation erfolgt auch beim kurzen Erwärmen auf genau 75°. Gibt die LIEBERMANNsche Reaktion. Farblos löslich in kalter konz. Schwefelsäure, die Lösung färbt sich beim Erwärmen dunkel. Liefert beim Behandeln mit Natriummethylat nach vorangegangener Dissoziation und Isomerisation Methyl-methoxyisopropyl-ketoxim. Durch Kochen mit konz. Salpetersäure entsteht 2.3.3-Trinitro-2-methylbutan (?) (SCHMIDT). Beim Destillieren mit Wasserdampf hinterbleibt salzsaures Hydroxylamin. Beim Kochen mit Piperidin (+ Alkohol) entsteht Amylennitrolpiperidid $(CH_3)_2C(NC_5H_{10})\cdot C(:NOH)\cdot CH_3$ (TILDEN, FORSTER, *Soc.* **65**, 325). Bei der Reduktion entsteht Amylamin (TÖNNIES).

Trimethyläthylen-isonitrosochlorid, Methyl-chlorisopropyl-ketoxim $C_5H_{10}ONCl = Cl(CH_3)_2C\cdot C(CH_3):N\cdot OH$ s. bei Methyl-isopropyl-keton Syst. No. 87.

2.3-Dichlor-3-nitroso-2-methylbutan, Trimethylchloräthylen-nitrosochlorid $C_5H_9ONCl_2 = Cl(CH_3)_2C\cdot CCl(NO)\cdot CH_3$. *B.* Man suspendiert Methyl-bromisopropyl (oder chlorisopropyl)-ketoxim in eiskalter 15%iger Chlorwasserstoffsäure und leitet 30—40 Min. in die eiskalte Flüssigkeit Chlor ein (J. SCHMIDT, LEIPPRAND, *B.* **37**, 541). — Tiefblaue Nadeln. F: 119—120°; sehr leicht löslich; sehr flüchtig.

2-Brom-3-nitroso-2-methylbutan, Trimethyläthylen-nitrosobromid.

a) Monomolekulare Verbindung $C_5H_{10}ONBr = Br(CH_3)_2C\cdot CH(NO)\cdot CH_3$. *B.* Durch kurzes Erwärmen des Bis-trimethyläthylennitrosobromids für sich oder mit Äther (J. SCHMIDT, LEIPPRAND, *B.* **37**, 536). — Blaugrünes Öl. Lagert sich beim Erwärmen für sich oder in Äther in Methyl-bromisopropyl-ketoxim $(CH_3)_2CBr\cdot C(:NOH)\cdot CH_3$ um. Gibt mit Natriummethylat Methyl-methoxyisopropyl-ketoxim.

b) Dimolekulare Verbindung, Bis-Trimethyläthylen-nitrosobromid $C_{10}H_{20}O_2N_2Br_2 = (C_5H_{10}ONBr)_2$. *B.* Beim Eintragen von 20 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure in ein Gemisch von 22 ccm Amylen und 20 ccm Amylnitrit (J. SCHMIDT, LEIPPRAND, *B.* **37**, 534). — Rhombenförmige Tafeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 67° (bei raschem Erhitzen). Schwer löslich in kaltem Ligroin, Methylalkohol, Alkohol, sehr leicht in Äther, Chloroform, Eisessig, Benzol. Die Lösungen nehmen langsam bei gewöhnlicher Temperatur, momentan beim Erwärmen eine blaugrüne Nuance an infolge Depolymerisation zu Trimethyläthylennitrosobromid. In kalter konz. Schwefelsäure mit grüngelber Farbe löslich. Scheidet aus KI-Lösung Jod aus. Gibt bei kurzem Erwärmen für sich oder mit Äther Trimethyläthylennitrosobromid.

2-Nitro-2-methylbutan $C_5H_{11}O_2N = (CH_3)_2C(NO_2)\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 2-wöchigem Stehen von $CH_3\cdot CBr(NO_2)\cdot CH_3$ mit $Zn(C_2H_5)_2$ und Zerlegen des Produktes durch Wasser (BEWAD, *J. pr.* [2] **48**, 368). Entsteht auch aus $CH_3\cdot CBr(NO_2)\cdot C_2H_5$ und $Zn(CH_3)_2$ (B.). Bei der Einw. von $Zn(C_2H_5)_2$ in Äther auf 2-Nitropropan als Nebenprodukt (B., Ж. **32**, 490; *J. pr.* [2] **63**, 217). Neben höheren Nitroverbindungen und Oxydationsprodukten bei Einw. von 1,5 Mol.-Gew. Salpetersäure (D: 1,42) auf 1 Mol.-Gew. Isopentan (PONI, COSTACHESCU, *C.* **1903** I, 624). — Flüssig. Kp_{748}: 149—151°; D^0: 0,9783 (B.). Kp: 149—150°; D^0_0: 0,9742 (P., C.).

4-Nitro-2-methylbutan $C_5H_{11}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NO_2$. *B.* Aus Isoamyljodid und Silbernitrit (V. MEYER, *A.* **171**, 43; **175**, 135). — $Kp_{756,5}$: 164°; Kp_{21}: 64—65°; $D^{20,4}_4$: 0,9599; $n_\alpha^{20,4}$: 1,41570; $n_D^{20,4}$: 1,41806; $n_\gamma^{20,4}$: 1,42908 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 202, 216). — Läßt sich mit 1 Molekül Formaldehyd zu 4-Nitro-2-methylpentanol-(5), mit 2 Molekülen Formaldehyd zu 2-Nitro-4-methyl-2-methylol-pentanol-(1), mit 1 Molekül Acetaldehyd zu 4-Nitro-2-methylhexanol-(5) kondensieren. Liefert mit Oxymethylpiperidin ein Kondensationsprod. von der Zusammensetzung $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(NO_2)(CH_2\cdot NC_5H_{10})_2$ (MOUSSET, *C.* **1902** I, 399). — $Na\cdot C_5H_{10}O_2N$. Weißes Pulver, ziemlich löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

Nitroisoamylisonitramin $C_5H_{11}O_4N_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NO_2)(N_2O_2H)$ s. bei Derivaten des Isovaleraldehyds, Syst. No. 87.

4-Chlor-2-nitro-2-methylbutan $C_5H_{10}O_2NCl = (CH_3)_2C(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Isoamylchlorid mit Salpetersäure (D: 1,075) bei 125° (KONOWALOW, *C.* **1906** II, 1552). — Kp_{735}: 203—204°. D_0^0: 1,1739; D_0^{20}: 1,1576. n_D^{20}: 1,4541.

4-Chlor-3-nitro-2-methylbutan $C_5H_{10}O_2NCl = (CH_3)_2CH \cdot CH(NO_2) \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 3-Nitro-2-methyl-butanol-(4) und PCl_5 (SHAW, *C.* **1898** I, 439). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{758}: 165—170°. D^{15}: 1,0416.

4-Chlor-4-nitro-2-methylbutan $C_5H_{10}O_2NCl = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot NO_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in die wäßr. Lösung des Na-Salzes des Nitroisopentans (MOUSSET, *C.* **1902** I, 399). — Farblose Flüssigkeit von schwachem angenehmen Geruch. Kp_{750}: 178°. D^{13}: 1,177. Unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther. Leicht löslich in Alkalien.

4-Brom-4-nitro-2-methylbutan $C_5H_{10}O_2NBr = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot NO_2$. *B.* Aus Nitroisopentan-Natrium und Brom in Wasser (MOUSSET, *C.* **1902** I, 399). — Flüssigkeit, die sich am Licht schwach rötet. Kp_{60}: 110°; Kp_{80}: 119—120°. D^{13}: 1,453. Unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Läßt sich mit Formaldehyd zu Bromnitroisohexanol kondensieren.

3-Nitroso-3-nitro-2-methylbutan, asymm. Dimethyl-[propylpseudonitrol] $C_5H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot C(NO)(NO_2) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 0,5 g Methyl-isopropyl-ketoxim, gelöst in 10 g Äther, und 0,33 g NO_2 bei Lichtabschluß und unter Kühlung (BORN, *B.* **29**, 95). — Blaues Öl. Zersetzt sich bei 60°.

2.3-Dinitro-2-methylbutan $C_5H_{10}O_4N_2 = (CH_3)_2C(NO_2) \cdot CH(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus Isopentan mittels Salpetersäure (D: 1,42) neben 3-Nitro- und 2.3.4-Trinitro-2-methylbutan (PONI, COSTACHESCU, *C.* **1903** I, 624). — Etwas gelbliche, campherartig riechende Flüssigkeit. $Kp_{9,033}$: 105—110°. Zersetzt sich gegen 180°. D_0^0: 1,1572.

3.3-Dinitro-2-methylbutan $C_5H_{10}O_4N_2 = (CH_3)_2CH \cdot C(NO_2)_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 1,7 g asymm. Dimethyl-[propylpseudonitrol], gelöst in 13,5 g Eisessig, und 3,82 g CrO_3 (BORN, *B.* **29**, 96). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Kp_{734}: 205—207°.

2.3.3-Trinitro-2-methylbutan $C_5H_9O_6N_3 = (CH_3)_2C(NO_2) \cdot C(NO_2)_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Bis-trimethyläthylennitrosochlorid mit konz. Salpetersäure (D: 1,42) am Rückflußkühler (J. SCHMIDT, *B.* **35**, 3733). — Weiße Prismen (aus Alkohol). F: ca. 203° (unter Zers.). Leicht löslich in organischen Mitteln. Gibt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion nicht. Beständig gegen Säuren und Alkalien in der Wärme.

2.3.4-Trinitro-2-methylbutan $C_5H_9O_6N_3 = (CH_3)_2C(NO_2) \cdot CH(NO_2) \cdot CH_2 \cdot NO_2$. *B.* Aus Isopentan mittels Salpetersäure (D: 1,42) in geringer Ausbeute neben 2-Nitro- und 2.3-Dinitro-2-methylbutan (PONI, COSTACHESCU, *C.* **1903** I, 624). — Glänzende Krystalle vom Schmelzpunkt: 189—190° (aus Chloroform), 179—184° (aus Benzol).

3. ***2.2-Dimethyl-propan, Tetramethyl-methan*** $C_5H_{12} = C(CH_3)_4$. *V.* In den gasförmigen Anteilen der kaukasischen (MARKOWNIKOW, *B.* **32**, 1449) und rumänischen (PONI, *C.* **1901** II, 60) Naphtha. — *B.* Aus tert.-Butyljodid und Zinkdimethyl (LWOW, *Z.* **1870**, 520). Aus Acetonchlorid $(CH_3)_2CCl_2$ und Zinkdimethyl (LWOW, *Z.* **1871**, 257). Aus Butylmagnesiumjodid durch Dimethylsulfat in Äther (FERRARIO, FAGETTI, *G.* **38** II, 633). — Bewegliche Flüssigkeit; erstarrt bei —20° zu salmiakähnlichen Krystallen. Kp: 9,5° (L.). Verbrennungswärme bei konstantem Druck (18°): 847,110 Cal. (THOMSEN, *Thermochem. Untersuch.* **4**, 56). — Sehr widerstandsfähig gegen konz. Salpetersäure (M.). Mit Brom entsteht 1-Brom-2.2-dimethylpropan, 1.1- und 1.3-Dibrom-2.2-dimethylpropan (PONI, *C.* **1906** I, 442).

1-Chlor-2.2-dimethylpropan $C_5H_{11}Cl = CH_2Cl \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus dem entsprechenden Alkohol und HCl oder PCl_5 (TISSIER, *A. ch.* [6] **29**, 358). Aus $C(CH_3)_4$ durch Chlorieren (T.). — Flüssig. Zersetzt sich teilweise bei der Destillation. D^0: 0,8792.

1.3.2¹.2¹'-Tetrachlor-2.2-dimethylpropan, Tetrakis-[chlormethyl]-methan, Pentaerythrit-tetrachlorhydrin $C_5H_8Cl_4 = C(CH_2Cl)_4$. *B.* Durch Erhitzen von Pentaerythrit-trichlorhydrin mit PCl_5 auf 150° (FECHT, *B.* **40**, 3888). — F: 97°. Kp_{12}: 110°.

1-Brom-2.2-dimethylpropan $C_5H_{11}Br = CH_2Br \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus dem entsprechenden Alkohol und HBr (TISSIER, *A. ch.* [6] **29**, 361). Aus 2.2-Dimethylpropan und Brom (PONI, *C.* **1906** I, 442). — Farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit. Kp_{740}: 89—91°; D_0^0: 1,294; D_4^{20}: 1,2604; n_D^{20}: 1,43689 (P.). Kp: 108—109° (unter Zersetzung); D^0: 1,2253 (T.). — Liefert mit alkoholischem Kali Trimethyläthylen.

1.1-Dibrom-2.2-dimethylpropan $C_5H_{10}Br_2 = CHBr_2 \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus 2.2-Dimethylpropan und Brom (PONI, *C.* **1906** I, 442). — Farblose, stark ätherisch riechende Flüssig-

keit. Kp_{43}: 64—65°; zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck. D_0^0: 1,7883; $D_0^{19,5}$: 1,7614. n_D: 1,50848.

1.3-Dibrom-2.2-dimethylpropan $C_5H_{10}Br_2 = (CH_2Br)_2C(CH_3)_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Glykol (6 Mol.-Gew.) und Phosphortribromid (etwas mehr als 5 Mol.-Gew.) (GUSTAVSON, POPPER, *J. pr.* [2] **58**, 458). Aus 2.2-Dimethylpropan und Brom (POMI, *C.* **1906** I, 442). — Farblose, stark ätherisch riechende Flüssigkeit. Kp_{40}: 82—83°; zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck (P.); Kp: 185—190° (G., P.). D_0^0: 1,7052; $D_0^{20,1}$: 1,6766; n_D: 1,50903 (P.). Geht beim Behandeln mit Zinkstaub und 70 °/$_0$igem Alkohol in 1.1-Dimethyltrimethylen über.

1.3.2¹.2¹'-Tetrabrom-2.2-dimethylpropan, Tetrakis-[brommethyl]-methan, Pentaerythrit-tetrabromhydrin $C_5H_8Br_4 = C(CH_2Br)_4$. *B.* Entsteht neben Pentaerythrittribromhydrin beim Erhitzen von 3 g Pentaerythrit mit 24 g PBr_3 erst 4 Stunden lang auf 100°, dann noch einige Zeit auf 150° (RAVE, TOLLENS, *A.* **276**, 61). Neben $(CH_2Br)_3C\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ aus Pentaerythrit-tetracetat mit HBr-gesättigtem Eisessig bei 160° (PERKIN, SIMONSEN, *Soc.* **87**, 860). — *Darst.* Durch 2-stdg. Erhitzen auf 100° und dann 20-stdg. Erhitzen auf 150° von 1 Tl. Pentaerythrit mit 4 Tln. PBr_3 (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] **54**, 98). — Nädelchen, monoklin prismatisch (aus Ligroin); F: 163°; D^{15}: 2,596; aus Benzol trikline Krystalle mit 1 Mol. Benzol, die leicht verwittern (JAEGER, *Soc.* **93**, 520; *Z. Kr.* **45**, 543). Sehr wenig löslich in den meisten Lösungsmitteln, etwas in Äther, leichter in heißem Alkohol (R., T.), ziemlich leicht in heißem Toluol und Eisessig (P., S.). — Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Alkohol entsteht ein cyclischer Kohlenwasserstoff C_5H_8 (G.; vgl. FECHT, *B.* **40**, 3884; DEMJANOW, *B.* **41**, 915).

1-Jod-2.2-dimethylpropan, tert.-Butylcarbinjodid $C_5H_{11}I = CH_2I\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus $(CH_3)_3C\cdot CH_2\cdot OH$ und HI (TISSIER, *A. ch.* [6] **29**, 363). Aus Dimethyltrimethylenglykol und rauchender Jodwasserstoffsäure (D: 2,0) im Rohr bei 100—110° (MEYERSBERG, *M.* **26**, 45). — Fast farbloses Öl, das sich beim Stehen dunkel färbt. Kp: 127—129° (Zersetzung) (T.). Kp_{35}: 52°; Kp_{30}: 50°; Kp_{20}: 42—44°; D^{13}: 1,5317; D^{20}: 1,463 (M.). Flüchtig mit Wasserdampf unter teilweiser Zersetzung (M.).

1.3.2¹.2¹'-Tetrajod-2.2-dimethylpropan, Tetrakis-[jodmethyl]-methan $C_5H_8I_4 = C(CH_2I)_4$. *B.* Aus 2 g Pentaerythrit $C_5H_{12}O_4$ mit 5 ccm Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und 0,7 g rotem Phosphor bei 150—190° (TOLLENS, WIGAND, *A.* **265**, 331). — Nadeln (aus Toluol). F: 225°. Fast unlöslich in Alkohol und Äther.

4. *Pentan* C_5H_{12} von unbekannter Struktur. Aus Rohpetroleum von Ohio und Pennsylvanien (MABERY, HUDSON, *Am.* **19**, 251). — Kp: 29—30°. — Gibt ein Chlorpentan $C_5H_{11}Cl$ vom Kp: 96—97°, ein Pentylacetat vom Kp: 134—135°, einen Alkohol $C_5H_{11}\cdot OH$ vom Kp: 117—120°.

Über Halogenderivate aus der Pentanreihe, für die sich keine bestimmte Struktur angeben läßt (bezw. Gemische aus solchen) siehe auch Syst. No. 12 bei Valerylen und Syst. No. 11 bei Dichloramylen aus Hexylchloral.

6. Kohlenwasserstoffe C_6H_{14}.

1. *Hexan, Normales Hexan, n-Hexan, Dipropyl* $C_6H_{14} = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *V.* Im amerikanischen Petroleum [Hauptbestandteil des flüchtigen Petroleumäthers (Gasolin, Canadol)] (vgl. z. B.: PELOUZE, CAHOURS, *J.* **1862**, 410; **1863**, 524; YOUNG, *Soc.* **73**, 906); über Vorkommen in Petroleum verschiedener Herkunft s. ENGLER, v. HÖFER, Das Erdöl, Bd. I [Leipzig 1913], S. 242. Im Teeröl aus Bogheadkohle (WILLIAMS, *A.* **102**, 127) und aus Cannelkohle (SCHORLEMMER, *A.* **125**, 107). Ein als n-Hexan angesprochener Kohlenwasserstoff C_6H_{12} findet sich im Harzöl (RENARD, *A. ch.* [6] **1**, 226). — *B.* Aus sek.-Hexyljodid (aus Mannit) mit Zink und Schwefelsäure oder mit Zink und Alkohol (ERLENMEYER, WANKLYN, *J.* **1863**, 521; *A.* **135**, 137), mit Zink und Salzsäure in der Kälte (LEBEL, WASSERMANN, *J.* **1885**, 1211), sowie durch $AlCl_3$ bei 80° (KLUGE, *A.* **282**, 227). Durch Überleiten von Hexylen (Kp: 65—67°) in Gegenwart von Wasserstoff über reduziertes Ni bei 150° (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **134**, 1129). Aus 2-Hydrazino-hexan durch Oxydation mit $K_3Fe(CN)_6$ in alkalischer Lösung (KISHNER, *C.* **1900** I, 957). Beim Erhitzen von Önanthsäure mit Baryt (RICHE, *A. ch.* [3] **59**, 437). Bei der Destillation von Korksäure mit Bariumoxyd (RICHE, *A.* **113**, 106; DALE, *A.* **131**, 245). Aus Propyljodid und Natrium (SCHORLEMMER, *A.* **161**, 277). — *Darst.* 310 g Propyljodid werden in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben mit Natriumdraht (10 °/$_0$ mehr als der berechneten Menge) unter Hinzufügung von 5 Tropfen Methylcyanid einen Tag lang stehen gelassen; man erhitzt dann einige Stunden auf dem Wasserbade und destilliert schließlich den gebildeten Kohlenwasserstoff ab (MICHAEL, *Am.* **25**, 421; *B.* **34**, 4036).

Flüssig. F: —93,5° (GUTTMANN, *Am. Soc.* **29**, 347). Kp_{744}: 68,4—68,8° (BRÜHL, *A.* **200**, 184); Kp: 69° (i. D.) (ZANDER, *A.* **214**, 165); Kp_{760}: 68,95° (YOUNG, *Soc.* **73**, 906). $D^{20,9}$: 0,6583 (ZANDER); D^{20}_{4}: 0,6603 (BRÜHL, *A.* **200**, 184); $D^{10,8}_{4}$: 0,6681; $D^{68,7}_{4}$: 0,61425 (R. SCHIFF, *A.* **220**, 87); D^{0}_{0}: 0,6775; D^{20}_{0}: 0,6606 (KISHNER, *C.* **1900** I, 957); D^{0}_{4}; 0,67703 (FRANCIS, YOUNG, *Soc.* **73**, 930; YOUNG, FORTEY, *Soc.* **83**, 56); D^{t}_{4}: 0,67761—0,0088756 t (LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* **10**, 290). — Brechungsvermögen: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* **10**, 302; n^{14}_{α}: 1,37725; n^{14}_{β}: 1,38365 (EIJKMAN, *R.* **14**, 187); n^{20}_{α}: 1,37337; n^{20}: 1,37536; n^{20}_{γ}: 1,38358 (BRÜHL, *A.* **200**, 184; *B.* **27**, 1066). — Dampfdrucke bei verschiedenen Temperaturen: WOBINGER, *Ph. Ch.* **34**, 257. Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte: R. SCHIFF, *A.* **223**, 104. Oberflächenspannung, Binnendruck: DUTOIT, FRIDERICH, *C. r.* **130**, 328; WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 387; vgl. TRAUBE, *Ann. d. Physik* [4] **22**, 540; *Ph. Ch.* **68**, 293. Viscosität: THORPE, RODGER, *Transact. Royal Soc. A* **185**, 454; vgl. BRILLOUIN, *A. ch.* [8] **18**, 204. — Latente Verdampfungswärme: JAHN, *Ph. Ch.* **11**, 790. Molekulare Verbrennungswärme: 991,2 Cal. (konst. Druck), 989,2 Cal. (konst. Vol.) (STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] **43**, 9), 997,8 Cal. (konst. Volum) (SUBOW, *C.* **1902** I, 161). Ausdehnung: ZANDER, *A.* **214**, 165; THOMAS, YOUNG, *Soc.* **67**, 1071; WALDEN, *Ph. Ch.* **65**, 147. Kritische Konstanten: PAWLEWSKI, *B.* **16**, 2634; ALTSCHUL, *Ph. Ch.* **11**, 590. Veränderung der kritischen Lösungstemperatur für Nitrobenzol durch Zusätze: TIMMERMANS, *Ph. Ch.* **58**, 196. — Molekulare magnetische Empfindlichkeit: PASCAL, *Bl.* [4] **5**, 1069. Dielektrizitätskonstante: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* **10**, 297; GORKE, KÖPPE, STAIGER, *B.* **41**, 1163. Elektromagnetische Drehung: SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* **11**, 785. Elektrische Leitfähigkeit von reinem Hexan: JAFFÉ, *Ann. d. Physik* [4] **28**, 326.

Beim Durchleiten von Hexan durch ein glühendes Rohr entstehen wesentlich: C_2H_4, C_3H_6 und Gase C_nH_{2n+2} neben wenig C_6H_{10}, C_6H_{12}, C_4H_6 und Benzol (NORTON, ANDREWS, *Am.* **8**, 3). Beim Erhitzen von Hexan mit $AlCl_3$ entsteht Pentan, welches seinerseits bei weiterer Einw. von $AlCl_3$ in Butan übergeht (FRIEDEL, GORGEU, *C. r.* **127**, 592). Einw. der stillen elektrischen Entladung: LOSANITSCH, *B.* **42**, 4395. — Liefert beim Überleiten seiner mit Luft gemengten Dämpfe über glühendes Platin Äthylen, Propylen, Buten-(1), Buten-(2), zwei Amylene, drei Hexylene, Butadien (?), Formaldehyd, Wasser, Kohlensäure und Kohlenstoff (v. STEPSKI, *M.* **23**, 789). — Chromylchlorid CrO_2Cl_2 erzeugt eine Säure und eine bei 145—150° siedende Flüssigkeit $C_6H_{11}OCl$, die ammoniakalische Silberlösung reduziert, sich aber nicht mit Natriumbisulfit verbindet und durch Kalilauge nicht zerstört wird (ETARD, *B.* **10**, 236; *A. ch.* [5] **22**, 282). — Beim Chlorieren von Hexan entstehen zunächst 2-, 3- und 1-Chlorhexan. Das 1-Derivat beträgt etwas mehr als 10°/₀ des Reaktionsproduktes; 2-Chlorhexan entsteht in etwas größerer Menge als 3-Chlorhexan (MICHAEL, TURNER, *B.* **39**, 2153). Bei fortgesetzter Chlorierung erhielten PELOUZE, CAHOURS (*J.* **1863**, 525) $C_6H_{12}Cl_2$ (Kp: 180—184°), $C_6H_{11}Cl_3$ (Kp: 215—218°), $C_6H_{10}Cl_4$ und $C_6H_8Cl_6$ (Kp: 285° bis 290°). Aus 1 Mol.-Gew. Hexan und 2 At.-Gew. Brom erhielten PELOUZE, CAHOURS (*A.* **124**, 289) $C_6H_{12}Br_2$. Durch überschüssiges Brom entsteht bei 120—125° als wesentliches Produkt krystallisiertes $C_6H_4Br_6$ neben $C_6H_6Br_6$ und $C_6H_8Br_6$; bei 130—140° entsteht krystallisiertes C_6Br_6, oberhalb 200° Perbrombenzol C_6Br_6 (WAHL, *B.* **10**, 402, 1234; MERZ, WEITH, *B.* **11**, 2247). Brom, zu siedendem Hexan im Sonnenlichte fließend, erzeugt neben geringen Mengen 1-Bromhexan hauptsächlich 2- und 3-Bromhexan (SCHORLEMMER, *A.* **188**, 250; MICHAEL, *B.* **34**, 4037). Bei allmählichem Versetzen von 10 g siedendem Hexan in Gegenwart von Eisendraht mit 63 g Brom entsteht 1.2.3.4.5.6-Hexabromhexan (HERZFELDER, *B.* **26**, 2437). — Hexan wird beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure (D: 1,075) auf 130—140° reichlich zu 2-Nitrohexan nitriert (KONOWALOW, *C. r.* **114**, 26; Ж. **25**, 476). Gibt beim Kochen mit starker Salpetersäure am Rückflußkühler 1- und 2-Nitrohexan, 1.1-Dinitrohexan sowie CO_2, Essigsäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure (WORSTALL, *Am.* **20**, 206; **21**, 211; HENRY, *B.* **24**, 360). Rauchende Schwefelsäure bewirkt in der Wärme Sulfurierung (WORSTALL, *Am.* **20**, 665).

Fluor-hexan $C_6H_{13}F$ (vielleicht Gemisch von 2-Fluor-hexan und 3-Fluor-hexan). *B.* Zu fein gepulvertem Ag_2SiF_6 (bezw. der entsprechenden Hg-Verbindung), vermischt mit Kiesel oder gestoßenem Glas, läßt man tropfenweise sek.-Hexyljodid (aus Mannit) in berechneter Menge fallen; als Nebenprodukt entsteht Hexylen (PATERNÒ, SPALLINO, *R. A. L.* [5] **16** II, 161; *G.* **37** II, 310). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Erstarrt in flüssiger Luft und schmilzt dann bei —104°. Kp: 82—86°. D^0: 0,819. n^{22}_{D}: 1,3683. Verliert leicht HF (z. B. beim Kochen mit Na) unter Bildung von Hexylen.

1-Chlor-hexan, α-Chlor-hexan, prim.-n-Hexylchlorid $C_6H_{13}Cl = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2Cl$. *B.* Neben sekundärem Hexylchlorid beim Chlorieren von Petroleumhexan (PELOUZE, CAHOURS, *J.* **1863**, 525; vgl. SCHORLEMMER, *A.* **161**, 272; MICHAEL, TURNER, *B.* **39**, 2154). Man sättigt Hexanol-(1) mit HCl-gas und erhitzt im Rohr auf 100° (HENRY, *C.* **1905** II,

214; *R.* 24, 354). — Bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch und anregendem Geschmack. Kp_{763}: 134—135° (korr.); D^{20}: 0,8720; n: 1,42441 (H.). Unlöslich in Wasser (H.).

2-Chlor-hexan, β-Chlor-hexan, Methylbutylcarbinchlorid $C_6H_{13}Cl = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CHCl\cdot CH_3$. *B.* Neben 3-Chlor- und 1-Chlor-hexan durch Chlorieren von n-Hexan (SCHORLEMMER, *A.* 161, 272; vgl. MICHAEL, TURNER, *B.* 39, 2154). Aus Methyl-n-butylcarbinol mit HCl bei 125° (ZELINSKI, PRZEWALSKI, *C.* 1908 II, 1854; vgl. ERLENMEYER, WANKLYN, *J.* 1864, 509). — Kp_{754}: 122,5°; Kp_{100}: 61°; D_4^{14}: 0,8762; D_4^{21}: 0,8694; $n_D^{21,5}$: 1,4142 (Z., P.).

3-Chlor-hexan $C_6H_{13}Cl = C_2H_5\cdot CHCl\cdot C_3H_7$ entsteht beim Chlorieren von Hexan, neben 2- und 1-Chlor-hexan (MICHAEL, TURNER, *B.* 39, 2154). — Nicht in reinem Zustande bekannt.

Hexylchloride $C_6H_{13}Cl$ aus Hexylenen (vielleicht Gemische isomerer Hexylchloride):

Hexylen aus Mannit verbindet sich mit bei 0° gesättigter Salzsäure in der Kälte zu $C_6H_{13}Cl$, das bei 123,5° siedet; spez. Gew.: 0,871 bei 24° (DOMAC, *M.* 2, 313; vgl. SCHORLEMMER, *A.* 199, 141).

$C_6H_{12}Cl$ aus Petroleumhexan gibt Hexylene, von denen sich eines schon in der Kälte mit HCl verbindet zu $C_6H_{13}Cl$ (Kp: 116—118°); das andere Hexylen verbindet sich mit HCl in der Hitze und bildet $C_6H_{13}Cl$ (Kp: 122—124°) (MORGAN, *A.* 177, 305; vgl. SCHORLEMMER, *A.* 199, 139; DOMAC, *M.* 2, 313).

1.2-Dichlor-hexan, α-Hexylen-dichlorid $C_6H_{12}Cl_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Hexen-(1) und Chlor (BROCHET, *Bl.* [3] 7, 569). — Flüssigkeit. Kp: 172—174°. D^{15}: 1,085.

1.5-Dichlor-hexan $C_6H_{12}Cl_2 = CH_3\cdot CHCl\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Hexamethylendiamin und NOCl (SSOLONINA, *C.* 1899 I, 25). Aus α.ε-Dioxyhexan und dem diesem entsprechenden Hexylenoxyd $C_6H_{12}O$ bei wiederholter Einw. von HCl (LIPP, *B.* 18, 3283, 3285). — Schweres, angenehm riechendes Öl. Unlöslich in Wasser.

1.6-Dichlor-hexan $C_6H_{12}Cl = CH_2Cl\cdot[CH_2]_4\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Hexamethylendiamin und NOCl (SSOLONINA, *C.* 1899 I, 26). Aus Hexandiol-(1.6)-diphenyläther und HCl im zugeschmolzenen Rohr bei 165—175° (S.). Durch Destillieren der aus N,N'-Dibenzoyl-hexamethylendiamin und PCl_5 erhältlichen Verbindung $C_6H_5\cdot CCl:N\cdot[CH_2]_6\cdot N:CCl\cdot C_6H_5$, neben Benzonitril (v. BRAUN, *B.* 38, 2344). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 203—205° (S.); Kp_{22}: 94° (v. B.).

2.3(?)-Dichlor-hexan $C_6H_{12}Cl_2 = CH_3\cdot CHCl\cdot CHCl\cdot C_3H_7$ (?). *B.* Aus Chloräthylpropylcarbinol $CH_3\cdot CHCl\cdot CH(OH)\cdot C_3H_7$ (?) und PCl_5 (HENRY, *Bl.* [2] 41, 363). — Flüssig. Kp: 162—165°. Spez. Gew.: 1,0527 bei 11°. Wird von festem Kali nicht angegriffen. Mit alkoholischem Kali entsteht ein Chlorhexen $C_6H_{11}Cl$ (Kp: 122°).

2.5-Dichlor-hexan $C_6H_{12}Cl_2 = CH_3\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben Diallyl-monohydrochlorid $C_6H_{11}Cl$ aus Diallyl und konz. Chlorwasserstoffsäure (WURTZ, *A. ch.* [4] 3, 161). — Kp: 170—180°.

Über ein **Dichlor-hexan** $C_6H_{12}Cl_2$ s. auch oben bei Hexan.

Über ein **Trichlor-hexan** $C_6H_9Cl_3$ s. oben bei Hexan.

Über ein **Tetrachlor-hexan** $C_6H_{10}Cl_4$ s. oben bei Hexan.

1.2.3.4.5.6-Hexachlor-hexan, Mannit-hexachlorhydrin $C_6H_8Cl_6 = CH_2Cl\cdot[CHCl]_4\cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. Mannit mit 7 Tln. PCl_5 (und etwas $POCl_3$) auf 145° (MOURGUES, *C. r.* 111, 112). — Perlmutterglänzende Schuppen (aus Ligroin). F: 137,5°. Kp_{30}: 180—185°. Für die Lösung in Benzol ist $[\alpha]_D$: +18° 32'.

Über ein **Hexachlor-hexan** s. ferner oben bei Hexan.

1-Brom-hexan, prim.-n-Hexylbromid $C_6H_{13}Br = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Hexanol-(1) und HBr (LIEBEN, JANECEK, *A.* 187, 137). — Kp: 155,5° (korr.) bei 743,8 mm. Spez. Gew.: 1,1935 bei 0°, 1,1725 bei 20°, 1,1561 bei 40°.

2-Brom-hexan $C_6H_{13}Br = C_4H_9\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf Hexan-Dampf im Sonnenlicht neben 1- und 3-Bromhexan (SCHORLEMMER, *A.* 188, 250; MICHAEL, *B.* 34, 4036). Durch Kochen von Hexyljodid (aus Mannit) mit einer alkoh. Lösung von Kupferbromid (neben 3-Bromhexan?) (MOUNEYRAT, *A. ch.* [7] 20, 569; vgl. *Bl.* [3] 25, 543). — In reinem Zustande nicht sicher bekannt. Gibt bei Einw. von Brom und $AlBr_3$ Tetrabromhexan.

3-Brom-hexan $C_6H_{13}Br = C_2H_5\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf Hexan-Dampf, neben 1- und 2-Bromhexan (MICHAEL, *B.* 34, 4036). — Nicht in reinem Zustande bekannt.

1.2-Dibrom-hexan, α-Hexylen-dibromid $C_6H_{12}Br_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Hexen-(1) und Brom (BROCHET, *Bl.* [3] 7, 569). — Flüssig. Kp_{12}: 98° bis 99°. D^{15}: 1,610.

1.5-Dibrom-hexan $C_6H_{12}Br_2 = CH_3\cdot CHBr\cdot [CH_2]_3\cdot CH_2Br$. *B.* Man erhitzt 1 Tl. Hexandiol-(1.5) mit 5 Tln. Bromwasserstoffsäure (D: 1,85) (PERKIN, *Soc.* 51, 722; 53, 205) allmählich zum Kochen und leitet gleichzeitig HBr hindurch; nach 1 Stunde läßt man erkalten, verdünnt mit Wasser und schüttelt mit Äther aus. Aus dem 1.5-Diphenoxyhexan mit HBr (SSOLONINA, *C.* 1899 I, 25). — Flüssig. Kp_{100}: 153—154° (P.); Kp_{20-25}: 120° bis 122° (S.); Kp_{20}: 115—116° (FROEBE, HOCHSTETTER, *M.* 23, 1090). — Liefert beim Erhitzen mit Wasser δ-Hexylenoxyd und Hexandiol-(1.5) (F., H.). Geschwindigkeit der Reaktion mit Zinkstaub: PETRENKO-KRITSCHENKO, KONSCHIN, *A.* 342, 57; *C.* 1906 I, 737.

1.6-Dibrom-hexan, Hexamethylendibromid $C_6H_{12}Br_2 = CH_2Br\cdot [CH_2]_4\cdot CH_2Br$. *B.* Beim Erhitzen von Hexandiol-(1.6)-diphenyläther mit konz. Bromwasserstoffsäure auf 150° bis 160° (SSOLONINA, *B.* 26, 2988; *C.* 1899 I, 26). Beim Erhitzen von Hexandiol-(1.6)-diäthyläther (dargestellt durch Behandeln einer ätherischen Lösung von γ-Chlorpropyl-äthyl-äther mit Natrium) mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 150° (PERKIN, *Soc.* 65, 597). Durch Einw. von PBr_5 auf Dibenzoylhexamethylendiamin und nachfolgende Destillation des Reaktionsproduktes unter 20 mm Druck (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* 39, 2020). — Flüssigkeit. Riecht ähnlich wie 1.5-Dibrompentan. Kp: 239—241° (geringe Zersetzung) (S.); Kp_{30}: 135—137° (P.); Kp_{12}: 115—116° (v. B., M.). Liefert beim Kochen mit Phenolnatrium Hexandiol-(1.6)-diphenyläther (v. B., M.). Natrium erzeugt Cyclohexan (P.).

2.3 (?)-Dibrom-hexan $C_6H_{12}Br_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_3$ (?). *B.* Aus Hexylen (aus Mannit) und Brom (ERLENMEYER, WANKLYN, *A.* 135, 141). — $Kp_{736,5}$: 195—197°; D^0: 1,6058; D^{22}_0: 1,5809 (HECHT, STRAUSS, *A.* 172, 69). Kp_{12}: 78° (WELT, *B.* 30, 1494). Kp_{17}: 91° (KLARFELD, *M.* 26, 84). — Gibt beim Erhitzen mit Wasser auf 160—170° Hexylen, Methylbutylketon und Äthylpropylketon (KL.). Gibt, mit alkoholischer Kalilauge 12—15 Stunden gekocht oder unter Druck 5—6 Stunden auf 70° erhitzt, ein Gemisch von Monobromhexylen (H., S.) und Butylacetylen (W.). Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (43,5 g H_2SO_4 und Wasser bis zu 200 ccm) entsteht Hexylenglykol, beim Kochen mit Chromsäuregemisch CO_2, Essigsäure, Buttersäure und $C_6H_{11}Br_3$ (HECHT, *B.* 11, 1423). Liefert mit Zinkstaub und Alkohol, wie auch beim Erwärmen mit Natrium Hexylen (OTTO, MÜHLE, *J. pr.* [2] 51, 519).

2.5-Dibromhexan $C_6H_{12}Br_2 = CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Ein Gemisch der intramolekular inaktiven und der extramolekular inaktiven Form (s. MOHR, *B.* 34, 807; WISLICENUS, *B.* 34, 2569, 2580) entsteht aus Diallyl und Bromwasserstoffgas (DEMJANOW, Ж. 22, 117). Ein Gemisch der beiden Formen entsteht aus Butallylmethylcarbinol CH_2: $CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ durch Anlagerung von HBr und Ersatz von OH durch Br (SCHRAMM, *B.* 30, 637; WISLICENUS, *B.* 34, 2569, 2580). Aus den Gemischen kann die Mesomodifikation durch Ausfrieren im krystallisierten Zustande gewonnen werden (DEMJANOW). — *Darst.* Ein Gemisch der beiden Formen entsteht durch 2-stündiges Erwärmen von Hexandiol-(2.5) mit dem dreifachen Vol. bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100°; Ausbeute: 85—90% der Theorie (DUDEN, LEMME, *B.* 35, 1337). — Gibt beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge Hexadien-(2.4) (SCHRAMM).

a) Mesomodifikation (Intramolekular inaktive Form). Monokline Krystalle (aus 90%igem Alkohol). Riecht würzig. F: 38,2° (WISLICENUS). Kp: 210° (DE.); Kp_{16-17}: 98—99° (W.). D^{56}: 1,5315 (W.). In den meisten organischen Mitteln sehr leicht löslich, etwas weniger in Alkohol und Eisessig (W.). — Reaktion mit Natracetessigester: A. SSOLONINA, *C.* 1905 I, 341.

b) Extramolekular inaktive Form (MOHR). Würzig riechendes Öl; erstarrt nicht im Kältegemisch von Äther und festem CO_2. Kp_{13-14}: 94°. $D^{11,9}$: 1,5822; D^{56}: 1,5256 (WISLICENUS). — Reaktion mit Natracetessigester: A. SSOLONINA, *C.* 1905 I, 341.

x-Dibrom-hexan $C_6H_{12}Br_2$. *B.* Durch Behandeln von (rohem) Petroleumhexan mit Brom (PELOUZE, CAHOURS, *A.* 124, 293). — Kp: 210—212°.

1.2.3.4-Tetrabrom-hexan $C_6H_{10}Br_4 = C_2H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. *B.* Entsteht neben einer isomeren flüssigen Verbindung aus Hexadien-(1.3) und Brom (FOURNIER, *Bl.* [3] 15, 403). — Prismen. F: 91—92°.

1.2.4.5-Tetrabrom-hexan, Allylpropenyl-tetrabromid $C_6H_{10}Br_4 = CH_3\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. *B.* Ein Gemisch der festen und flüssigen Form entsteht aus (rohem) Allylpropenyl und Brom (GRINER, *A. ch.* [6] 26, 336).

a) Feste Form. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Chloroform). F: 63—64°. Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol.

b) Flüssige Form. Bleibt bei —50° flüssig. Siedet, selbst im Vakuum, nicht unzersetzt.

1.2.5.6-Tetrabrom-hexan, Diallyl-tetrabromid $C_6H_{10}Br_4 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. *B.* Ein Gemisch zweier stereoisomerer Formen entsteht bei der Einw. von Brom auf Diallyl (TOLLENS, WAGNER, *B.* 6, 589; SSABANEJEW, Ж. 17 [2], 35; GRINER, *A. ch.*

[6] **26**, 325; CIAMICIAN, ANDERLINI, *B.* **22**, 2498; KRASSUSKI, Ж. **25**, 621; *B.* **27** Ref., 199). Man trennt die beiden Formen durch Krystallisation aus Äther oder Chloroform.

Höher schmelzende Form. Rhombische (NEGRI, *B.* **22**, 2498) Krystalle. F: 64° bis 65°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigsäure, Benzol, schwerer in Ligroin.

Niedriger schmelzende Form. Krystalle. F: 53—54°.

2.3.4.5-Tetrabrom-hexan, Dipropenyl-tetrabromid $C_6H_{10}Br_4 = CH_3\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus Hexadien-(2.4) und Brom in Chloroform (SCHRAMM, *B.* **30**, 638; vgl. GRINER, *A. ch.* [6] **26**, 340; DUDEN, LEMME, *B.* **35**, 1338; REIF, *B.* **41**, 2744). — Prismen (aus Chloroform). F: 180,5—181° (SCH.), 182—183° (GR.), 181° (D., L.), 180° (unkorr.) (R.).

x-Tetrabrom-hexan $C_6H_{10}Br_4$. *B.* Man läßt Brom und $AlBr_3$ auf sek.-Hexylbromid (aus Mannit) einwirken (MOUNEYRAT, *A. ch.* [7] **20**, 569). — F: 163—165°.

x-Tetrabrom-hexan, Tetrabromid des Isodiallyls $C_6H_{10}Br_4$. *B.* Aus Isodiallyl [s. Syst. No. 12] und Brom in CS_2 (MERLING, *A.* **264**, 346). — Blätter (aus Eisessig). F: 160—162°.

Chlortetrabrom-hexan $C_6H_9ClBr_4$ (vielleicht $CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CClBr\cdot CH_2Br$). *B.* Man behandelt Allylaceton mit PCl_5 und läßt auf die resultierende Verbindung C_6H_9Cl Brom einwirken (HENRY, *C. r.* **87**, 171).

1.2.3.4.5.6-Hexabrom-hexan $C_6H_8Br_6 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. *B.* Aus n-Hexan und Brom bei Gegenwart von Eisendraht (HERZFELDER, *B.* **26**, 2437; **27**, 489).

Hexabrom-hexan $C_6H_8Br_6$. *B.* Man führt Diallyl-tetrabromid durch alkoh. Kalilauge in $C_6H_8Br_2$ über und behandelt dieses mit Brom (HENRY, *B.* **7**, 23). — Blättchen. F: 76—77°.

Hexabrom-hexan, Diallylen-hexabromid $C_6H_8Br_6$ (vielleicht $CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CBr_2\cdot CHBr_2$). *B.* Aus Diallylen C_6H_8 und Brom (HENRY, *Ann. scientif. Brux.* **1878**). — Sehr dickes Öl.

x-Hexabrom-hexan $C_6H_8Br_6$ aus sek.-Hexyljodid. *B.* Entsteht neben $C_6H_6Br_8$ und $C_6H_4Br_8$ beim Erhitzen von sekundärem Hexyljodid (aus Mannit) mit überschüssigem Brom auf 120—130° (MERZ, WEITH, *B.* **11**, 2250). — Nadeln. F: 152°. Löst sich reichlich in Äther und Benzol.

1.1.2.2.5.5.6.6-Oktabrom-hexan, Dipropargyl-oktabromid $C_6H_6Br_8 = CHBr_2\cdot CBr_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CBr_2\cdot CHBr_2$. *B.* Aus Dipropargyl-tetrabromid und Brom (HENRY, *B.* **7**, 21). — Trikline Prismen oder Tafeln (aus CS_2). F: 140—141°.

x-Oktabrom-hexan $C_6H_6Br_8$. *B.* Aus sek.-Hexyljodid (aus Mannit) und Brom bei 130° (MERZ, WEITH, *B.* **11**, 2250). — Säulen, zu Drusen vereinigt. F: 135°. Löst sich reichlich in Äther und Benzol.

Über ein **x-Oktabrom-hexan** $C_6H_6Br_8$ aus Hexan s. bei Hexan, S. 143.

1-Jod-hexan, prim.-n-Hexyljodid $C_6H_{13}I = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH_2I$. *B.* Aus Hexanol-(1) mit Jod und rotem Phosphor (FRANCHIMONT, ZINCKE, *A.* **163**, 196). — *Darst.* Man gibt langsam 7,2 g Phosphor zum Gemisch von 89 g Jod und 71 g Hexylalkohol, erwärmt eine Stunde und treibt mit Wasserdampf über (ZELINSKI, PRZEWALSKI, *C.* **1908 II**, 1854). — Kp: 179,5° (FR., Z.); $Kp_{744,8}$: 181,4° (korr.) (LIEBEN, JANECEK, *A.* **187**, 138); Kp: 177,1° (DOBRINER, *A.* **243**, 28); Kp_{28}: 82° (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] **33**, 826); Kp_{747}: 180,5° bis 181,5°; Kp_{23}: 73° (Z., P.). $D^{17,5}$: 1,4115 (FR., Z.); D^0: 1,4607; D^{20}: 1,4363; D^{40}: 1,4178 (L., J.); D^0: 1,4661 (D.); D_4^0: 1,4482; D_4^{20}: 1,4414 (Z., P.). n_D^{20}: 1,4925 (Z., P.). Ausdehnung: DOBRINER.

sek.-Hexyljodid aus Mannit $C_6H_{13}I$ (Gemisch von 2-Jod-hexan und 3-Jod-hexan. vgl.: RASETTI, *Bl.* [3] **33**, 691; MICHAEL, *J. pr.* [2] **60**, 421; *B.* **39**, 2150; MI., HARTMANN, *B.* **40**, 140). *B.* Aus Mannit oder Dulcit beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (ERLENMEYER, WANKLYN, *J.* **1861**, 731; **1862**, 480; *A.* **135**, 130; HECHT, *A.* **165**, 146; **209**, 311; DOMAC, *M.* **2**, 310). — Kp: 167° (i. D.) bei 721,3 mm; spez. Gew.: 1,4526 bei 0° (HECHT, *A.* **165**, 150). Kp: 125,8—126,5° (i. D.) bei 220 mm; spez. Gew.: 1,42604 bei 15°, 1,41631 bei 25° (PERKIN, *J. pr.* [2] **31**, 504). — Wird von Chromsäuregemisch zu Essigsäure und Buttersäure oxydiert (HECHT, *B.* **11**, 1421). Beim Erhitzen mit Jod auf 256° wird Hexan gebildet (RAYMAN, PREIS, *A.* **223**, 322). Gibt beim Erhitzen mit Chlorjod auf 240° Perchlorbenzol C_6Cl_6, neben CCl_4, C_2Cl_6 und C_4Cl_6 (KRAFFT, *B.* **9**, 1085; **10**, 803). Einw. von Brom: MERZ, WEITH, *B.* **11**, 2247. Zerfällt beim Erhitzen mit Zinkdimethyl (und Äther) auf 125°, in HI und Hexylen (PURDIE, *Soc.* **39**, 464). Bei der Einw. von alkoh. Kalilauge entsteht ein Gemisch von Hexen-(1), Hexen-(2) und Hexen-(3) (vgl. DOMAC, *M.* **2**, 309; WELT, *B.* **30**, 1494; MICHAEL, HARTMANN, *B.* **39**, 2150 Anm.). Liefert beim Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 80° Hexan, auf 128° Butan, auf 225° Propan (KLUGE, *A.*

282, 227). Zerfällt bei anhaltendem Kochen mit 45 Tln. Wasser in HI, sekundären Hexylalkohol und etwas Hexylen (NIEDERIST, *A*. **196**, 351).

Auch die Einheitlichkeit der folgenden Jodhexane $C_6H_{13}I$ ist fraglich:

a) Aus dem Hexylchlorid, welches aus Petroleum-Hexan durch Chlorieren entsteht, durch Erhitzen mit KI in Alkohol auf 100° (PELOUZE, CAHOURS, *J*. **1863**, 526). — Kp: 172—175°. D^{19}: 1,431.

b) Aus dem Äther $C_2H_5 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ („Biäthyl-äther") und Jodwasserstoffsäure (D: 1,95) bei 120—140° (LIEBEN, *A*. **178**, 18). — Kp_{70}: 100°.

c) Aus dem Hexylen C_6H_{12}, welches aus Diallyl-dihydrojodid durch Natrium-Zinn entsteht, durch Behandlung mit konz. Jodwasserstoffsäure im Wasserbade (WURTZ, *A*. **132**, 306). — Kp: 165—168°.

d) Aus dem Hexylenoxyd $C_6H_{10}O$, welches aus Diallyl durch konz. Schwefelsäure entsteht, durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 100° (JEKYLL, *J*. **1870**, 449). — Kp: 165—167°.

e) Aus Äthylpropylcarbinol und HI (OECHSNER DE CONINCK, *Bl*. [2] **25**, 9).

1.6-Dijod-hexan, Hexamethylendijodid $C_6H_{12}I_2 = CH_2I \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2I$. *B*. Beim Erhitzen von Hexandiol-(1.6)-diphenyläther $C_6H_{12}(O \cdot C_6H_5)_2$ mit HI im Rohr (SSOLONINA, *B*. **26**, 2988; HAMONET, *Bl*. [3] **33**, 537). — Farblose Nadeln. F: 9,5° (H.), 6—7° (S.). $Kp_{17,5}$: 163° (ohne Zers.) (H.). D^{18}: 2,05 (H.). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen (S.).

2.5-Dijod-hexan, Diallyl-dihydrojodid $C_6H_{12}I_2 = CH_3 \cdot CHI \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHI \cdot CH_3$. *B*. Aus Diallyl und HI (WURTZ, *A. ch*. [4] **3**, 129; SOROKIN, *J. pr*. [2] **23**, 18) in zwei Modifikationen (GRINER, *A. ch*. [6] **26**, 329).

a) Feste Modifikation. *B*. Entsteht, neben der flüssigen Modifikation, durch Einleiten von 1 Mol.-Gew. HI bei —20° in Diallyl (GRINER); man kühlt auf —50° ab, saugt bei dieser Temperatur das feste Dijodhexan ab und fraktioniert das Abgesogene im Vakuum, wobei flüssiges $C_6H_{12}I_2$ erhalten wird. — F: 44°. Kp: 133—134,5° bei 15 mm. Alkoholisches Kali erzeugt Dipropenyl C_6H_{10}.

b) Flüssige Modifikation. Bleibt bei —60° flüssig. Kp: 132—133° bei 15 mm (GRINER). Gibt mit alkoholischem Kali Dipropenyl C_6H_{10}.

1.2.5.6-Tetrajod-hexan, Diallyl-tetrajodid $C_6H_{10}I_4 = CH_2I \cdot CHI \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHI \cdot CH_2I$. *B*. Aus Diallyl und Jod (BERTHELOT, LUCA, *A*. **100**, 363). — Krystalle. F: über 100°.

1-Nitro-hexan, Primäres Nitro-hexan $C_6H_{13}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot NO_2$. *B*. Durch Kochen von n-Hexan mit rauchender Salpetersäure, neben 2-Nitrohexan und Dinitrohexan (WORSTALL, *Am*. **20**, 207; **21**, 219). Aus α-bromönanthsaurem Kalium und Natriumnitrit (AUGER, *Bl*. [3] **23**, 335). Aus 1-Jod-hexan und $AgNO_2$ in Äther (HENRY, *C*. **1905** II, 214; *R*. **24**, 358). — Farblose, bewegliche Flüssigkeit von schwachem Geruch und süßlichem Geschmack. Unlöslich in Wasser. Beständig. Kp_{765}: 193—194°; Kp_{75}: 112°; D^{20}: 0,9488 (H.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer in wäßrigen, leicht in alkoholischen Alkalien mit roter Farbe. Gibt die Nitrolsäurereaktion und wird durch Eisenfeile und Essigsäure zu 1-Amino-hexan reduziert (W.). Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 120° Hexansäure (W.). — $Na \cdot C_6H_{12}O_2N$. Weiß. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (W.).

2-Nitro-hexan $C_6H_{13}O_2N = C_4H_9 \cdot CH(NO_2) \cdot CH_3$. *B*. Beim Erhitzen von n-Hexan mit Salpetersäure (D: 1,075) auf 135° (KONOWALOW, *C. r*. **114**, 26; Ж. **25**, 476). — Flüssig. Kp: 176° (korr.). D^0: 0,9509; D^{20}_0: 0,9357. Brechungskoeffizient: K., Ж. **27**, 418. Leicht löslich in siedender konz. Kalilauge. Beim Behandeln mit Zinkstaub und alkoholischer Essigsäure entstehen 2-Aminohexan und Methylbutylketon.

2-Brom-2-nitro-hexan $C_6H_{12}O_2NBr = C_4H_9 \cdot CBr(NO_2) \cdot CH_3$. *B*. Aus 2-Nitrohexan, gelöst in Kalilauge, und Brom (KONOWALOW, Ж. **25**, 477). — Flüssig. D^0: 1,3804. Brechungskoeffizient: KONOWALOW, Ж. **27**, 419.

1.1-Dinitro-hexan $C_6H_{12}O_4N_2 = C_5H_{11} \cdot CH(NO_2)_2$. *B*. Bei der Einw. von Salpetersäure auf Methylhexylketon (CHANCEL, *J*. **1882**, 454). Aus Methylhexylcarbinol mittels HNO_3, neben Acetylcaproyl (PONZIO, *G*. **31** I, 406). Beim Kochen von 5 g Önanthaldehyd mit Salpetersäure (20%) (PONZIO, *J. pr*. [2] **53**, 432). Aus n-Hexan durch Salpetersäure, neben (HENRY, *R*. **24**, 360) 1- und 2-Nitrohexan; bleibt bei der Dampfdestillation zurück (WORSTALL, *Am*. **20**, 208; **21**, 222). — Klares, gelbes, süßlich riechendes Öl von saurem Charakter. Zersetzt sich bei der Destillation. Schwerer als Wasser. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Schwer in wäßrigen, leicht in alkoholischen Alkalien mit roter Farbe. Geht durch Reduktion in n-Capronsäure über. — $K \cdot C_6H_{11}O_4N_2$. Gelbe Blättchen aus heißem Wasser (Ch.) oder aus Alkohol (P.). Wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ag \cdot C_6H_{11}O_4N_2$. Gleicht dem Kaliumsalz.

2. ***2-Methyl-pentan, Äthylisobutyl, Isohexan*** $C_6H_{14} = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *V.* Im amerikanischen (WARREN, *Z.* 1865, 668; YOUNG, *Soc.* 73, 906), im rumänischen (PONI, COSTACHESCO, *C.* 1905 I, 217) Erdöl. Über Vorkommen in Petroleum verschiedener Herkunft vgl. ferner ENGLER, v. HÖFER, Das Erdöl, Bd. I [Leipzig 1913], S. 243. — *B.* Aus Äthyljodid und Isobutyljodid mit Natrium (WURTZ, *J.* 1855, 574). Man sättigt eine Lösung von Methylisobutylcarbinol in Amylalkohol bei 0° mit HI und fügt dann Eisessig und Zink hinzu (CLARKE, SHREVE, *Am.* 35, 516). Bei der Reduktion von Mesityloxyd über Ni im Wasserstoffstrom bei 210°, neben Methylisobutylketon und Methylisobutylcarbinol (SKITA, ARDAN, KRAUSS, *B.* 41, 2939). Entsteht, unter Abspaltung von Ameisensäure, bei 16-stündigem Erhitzen auf 180° von (3 g) α-Oxy-β-propyliden-n-buttersäure $C_2H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ mit (0,3 g) rotem Phosphor und (25 ccm) Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) (JOHANNY, *M.* 15, 426). Durch Überleiten von Methovinylcyclopropan $\overline{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH} \cdot C(CH_3):CH_2$ (s. Syst. No. 453) mit Wasserstoff über Ni bei ca. 160° (ZELINSKY, *B.* 40, 4743).

Bewegliche Flüssigkeit. Kp: 62°; D^0: 0,7011 (W.). Kp_{732}: 60,5—61° (korr.); D_4^{17}: 0,6583; n^{17}: 1,3723 (Z.). D_0^0: 0,6765 (P., C.). D^0; 0,6766; D^{62}: 0,6144; Ausdehnung: THORPE, JONES, *Soc.* 63, 276. Viscosität: THORPE, RODGER, *Transact. Royal Soc. A* 185, 455; vgl. BRILLOUIN, *A. ch.* [8] 18, 204. — Beim Durchleiten von Äthylisobutyl durch ein glühendes Rohr entstehen wesentlich: C_2H_4, C_3H_6 und Gase C_nH_{2n+2}, neben wenig C_4H_8, C_5H_{10}, C_6H_{12}, C_4H_6 (NORTON, ANDREWS, *Am.* 8, 6).

2-Chlor-2-methylpentan, Dimethylpropylcarbinchlorid $C_6H_{13}Cl = (CH_3)_2CCl \cdot C_3H_7$. *B.* Aus Dimethylpropylcarbinol und PCl_5 (BUTLEROW, *Bl.* [2] 5, 24). — Siedet unter teilweiser Zersetzung bei 100°.

3-Chlor-2-methylpentan, Äthylisopropylcarbinchlorid $C_6H_{13}Cl = (CH_3)_2CH \cdot CHCl \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylisopropylcarbinol und PCl_5 (GRIGOROWITSCH, PAWLOW, Ж. 23, 166). — Kp_{752}: 115—116,5° (nicht unzersetzt).

2.5-Dichlor-2-methylpentan $C_6H_{12}Cl_2 = (CH_3)_2CCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 5-Chlor-2-methyl-pentanol-(2) mit rauchender Chlorwasserstoffsäure oder Acetylchlorid (HENRY, *C. r.* 143, 1224). — Flüssig. Kp: 179—180°. Verdickt sich bei —80° noch nicht.

1-Brom-2-methylpentan $C_6H_{13}Br = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2Br$. *B.* Aus dem entsprechenden Alkohol $C_6H_{14}O$ mit HBr (bei 0° gesättigt) bei 100—150° (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 33). — Kp: 142—145° (korr.) bei 748,3 mm. — Liefert beim Erhitzen mit 30 Tln. Wasser auf 150° viel Hexylen.

5-Brom-2-methylpentan, Isohexylbromid $C_6H_{13}Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Aus 2-Methyl-pentanol-(5) durch Sättigen mit HBr-Gas und Erhitzen (vgl. BUELENS, *C.* 1909 I, 832; *R.* 28, 119), schon unter normalem Druck (FOURNIER, *Bl.* [3] 35, 624). — Farblose, schwach riechende Flüssigkeit. Kp: 143—145° (F.). Kp_{760}: 146—147°; D^{20}: 1,1683; n_D: 1,44897 (B.).

1.2-Dibrom-2-methylpentan $C_6H_{12}Br_2 = CH_2Br \cdot CBr(CH_3) \cdot C_3H_7$. *B.* Entsteht neben $C_6H_{13}Br$ usw. aus Dimethylpropylcarbinol und Brom (IPATIEW, Ж. 27, 369). — Beim Erhitzen mit Wasser und PbO auf 140° entsteht Methylpropylacetaldehyd.

2.3-Dibrom-2-methylpentan, Dimethyl-äthyl-äthylendibromid $C_6H_{12}Br_2 = (CH_3)_2CBr \cdot CHBr \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Methyl-penten-(2) und Brom (JAWEIN, *A.* 195, 255). Entsteht, neben $C_3H_7 \cdot CBr(CH_3)_2$, $C_3H_7 \cdot CBr(CH_3) \cdot CH_2Br$ und Tribromhexan, beim Erwärmen, anfangs auf 50—55°, später auf 35—40°, von 100 g Dimethylpropylcarbinol mit 162 g Brom (IPATIEW, Ж. 27, 368). — Siedet nicht unzersetzt bei 185—192° (J.). Kp_{16-17}: 82—84°. D^0: 1,6196. $D^{20,5}$: 1,5838 (IP.). — Beim Erhitzen mit Wasser und PbO auf 140° entsteht Äthylisopropylketon.

2.4-Dibrom-2-methylpentan, *ω.ω.ω'*-**Trimethyl-trimethylendibromid** $C_6H_{12}Br_2 = (CH_3)_2CBr \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von 174 g Eisessig-HBr (mit 75 g HBr) in 28 g 2-Methylpentadien-(2.3) (IPATIEW, Ж. 27, 400). Durch Erhitzen von 2-Methyl-pentandiol-(2.4) mit 4—5 Vol. bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 60° (ZELINSKY, ZELIKOW, *B.* 34, 2858). — Flüssig. Kp_{13-14}: 78—79°; D^0: 1,5878 (I.). Kp_{21}: 82°; D_4^{20}: 1,5316 (Z., Z.). Raucht an der Luft. — Wird von Zinkstaub in Alkohol in 1.1.2-Trimethyl-trimethylen verwandelt (Z., Z.). Reagiert mit Natracetessigester unter Bildung des Esters $(CH_3)_2C:CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (A. SSOLONINA, *C.* 1905 I, 145).

5-Chlor-2.3-dibrom-2-methylpentan $C_6H_{11}ClBr_2 = (CH_3)_2CBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 5-Chlor-2-methyl-penten-(2) und Brom in Chloroform (VAN AERDE, *C.* 1909 I, 832; *R.* 28, 178). — Zähe Flüssigkeit. D^{20}: 1,71.

Tribrom-2-methylpentan $C_6H_{11}Br_3$. *B.* Entsteht neben $C_6H_{13}Br$ und $C_6H_{10}Br_2$ aus Dimethylpropylcarbinol und Brom (IPATIEW, Ж. 27, 369). — Kp_{16}: 125—135°. D^0: 1,9972.

Über ein **Tetrabrom-2-methylpentan** $C_6H_{10}Br_4$ [vielleicht $(CH_3)_2CBr\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CHBr$] von SAIZEW s. Syst. No. 12 bei 2-Methyl-pentadien-(2.4).

1-Jod-2-methylpentan $C_6H_{13}I = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2I$. *B.* Aus 2-Methylpentanol-(1) mit Phosphor und Jod (PRZEWALSKI, *C.* 1909 II, 794). — Kp_{32}: 72—73°. D_4^{0}: 1,4496; D_4^{20}: 1,4430. n_D^{15}: 1,4938. — Beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge entsteht ein Gemisch von 2-Methylpenten-(1) und Methyläthylcyclopropan.

2-Jod-2-methylpentan $C_6H_{13}I = (CH_3)_2CI\cdot C_3H_7$. *B.* Aus Dimethylpropylcarbinol oder Dimethyläthyläthylen $(CH_3)_2C:CH\cdot C_2H_5$ und HI (JAWEIN, *A.* 195, 254). Entsteht, unter Abspaltung von Ameisensäure, bei 16-stdg. Erhitzen auf 155° von 4 g α-Oxy-β-propyliden-n-buttersäure $CH_3\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ mit 0,3 g rotem Phosphor und 25 ccm Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) (JOHANNY, *M.* 15, 424). — Flüssig. Kp: 142° (JAWEIN); Kp_{33}: 80—83° (JOH.).

3-Jod-2-methylpentan $C_6H_{13}I = (CH_3)_2CH\cdot CHI\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von HI in Äthylisopropylcarbinol (GRIGOROWITSCH, PAWLOW, Ж. 23, 166). — Siedet unter Zersetzung bei 142—147°; unter 90 mm Druck bei 85—86°.

4-Jod-2-methylpentan $C_6H_{13}I = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHI\cdot CH_3$. *B.* Man behandelt eine Lösung von 2.4.5.7-Tetramethyl-octandiol-(4.5) in Amylalkohol und Eisessig mit HI-Gas und gibt dann Na hinzu (CLARKE, SHREVE, *Am.* 35, 518). — Farbloses Öl. Kp: 158° bis 160° (geringe Zers.). Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

2-Nitro-2-methylpentan $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_2C(NO_2)\cdot C_3H_7$. *B.* Durch Einw. von 303 g Zinkdipropyl in 160 g Äther auf 80 g 2-Nitro-propan (Kp: 117—120°) und nachherige Zers. der Reaktionsmasse mit Eiswasser (neben anderen Produkten) (BEWAD, Ж. 32, 523; *J. pr.* [2] 63, 233). — Kp_{756}: 172—176°; Kp_8: 51—54°. D_0^0: 0,9487. Unlöslich in Alkalien.

5-Chlor-4-nitro-2-methylpentan $C_6H_{12}O_2NCl = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NO_2)\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 4-Nitro-2-methyl-pentanol-(5) und PCl_5 (MOUSSET, *C.* 1902 I, 399). — Grünliche Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp: 209—210°. D^{18}: 1,090. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

2.3.3-Trinitro-2-methylpentan $C_6H_{11}O_6N_3 = (CH_3)_2C(NO_2)\cdot C(NO_2)_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Dimethylpropylmethan und Salpetersäure (D: 1,52) (MARKOWNIKOW, *C.* 1899 I, 1065; *B.* 32, 1443). Beim Erhitzen der Fraktionen vom Kp: 59,5—64,5° des rumänischen Erdöls (Isohexane) mit rauchender Salpetersäure (D: 1,525) am Rückflußkühler, neben dem 2.2.3-Trinitro-3-methylpentan (PONI, COSTACHESCO, *C.* 1905 I, 217). — Plättchen und Nadeln (aus Ligroin und heißem Alkohol); F: 95° (M.). Schuppen (aus warmem Alkohol); F: 95° bis 96° (P., C.). Sublimiert leicht. Leicht löslich in Äther, sehr leicht in Chloroform, Benzol, Aceton (P., C.).

x-Trinitro-2-methylpentan $C_6H_{11}O_6N_3 = C_6H_{11}(NO_2)_3$. *B.* Aus 2-Methylpentan durch rauchende Salpetersäure (FRANCIS, YOUNG, *Soc.* 73, 930). — Sechsseitige Tafeln (aus Petroleumäther). F: 85,5—86,0°.

3. ***3-Methyl-pentan, Methyl-diäthyl-methan*** $C_6H_{14} = (CH_3\cdot CH_2)_2CH\cdot CH_3$. *V.* Im rumänischen Petroleum (Fraktion 59,5—64,5°), neben 2-Methylpentan (PONI, COSTACHESCO, *C.* 1905 I, 217). Über Vorkommen in Erdölen vgl. auch ENGLER, v. HÖFER, Das Erdöl, Bd. I [Leipzig 1913], S. 243. — *B.* Entsteht neben C_6H_{12} beim Behandeln einer Lösung von 2-Jod-3-methylpentan in 2 Vol. Alkohol und 1 Vol. Eisessig mit Zink (WISLICENUS, *A.* 219, 312); nach einigen Stunden fällt man mit Wasser, fraktioniert das gefällte Öl und sättigt den bei 60—70° siedenden Anteil mit Jodwasserstoffgas; nach mehrtägigem Stehen ist dann alles beigemengte Hexylen in Hexyljodid übergegangen (W.). Durch Kochen von 2.4-Dijod-3-methylpentan mit Zinkstaub in 80%igem Alkohol (ZELINSKY, ZELIKOW, *B.* 34, 2864). Durch Reduktion des 2-Jod-3-methylpentans mit Zink-Palladium (Z., Z.). — Flüssig. Kp: 64°; $D_4^{20,5}$: 0,6765 (W.). Kp_{748}: 63—65°; D_4^{19}: 0,6681; n_D^{19}: 1,3810 (Z., Z.). — Entfärbt verd. $KMnO_4$-Lösung (im Gegensatz zu normalem Hexan). Wird durch Salpetersäure (D: 1,4) bei 60° in das 3-Nitro-3-methylpentan übergeführt (P., C.).

3-Chlor-3-methylpentan $C_6H_{13}Cl = CH_3\cdot CCl(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Methyldiäthylcarbinol und PCl_5 (BUTLEROW, *Bl.* [2] 5, 24). — Siedet nicht unzersetzt bei 110°.

1-Brom-3-methylpentan $C_6H_{13}Br = C_2H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. Rechtsdrehende Form. *B.* Aus akt. Hexylalkohol und HBr bei 70—80° (CHARDIN, *C.* **1908** II, 1861). — Flüssig. Kp_{762}: 146—146,8°. D_0^{19}: 1,1852; D^{142}: 1,0319. $[\alpha]_D^{19}$: +19,97°; $[\alpha]_D^{142}$: +13,97°.

1.3-Dibrom-3-methylpentan $C_6H_{12}Br_2 = C_2H_5\cdot CBr(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Durch Addition von HBr in essigsaurer Lösung an 3-Methylpentadien-(1.2) oder an Äthyldivinyl $C_2H_5\cdot C(:CH_2)\cdot CH:CH_2$ (IPATJEW, *J. pr.* [2] **59**, 532). — Kp_{16}: 94—96°. — Mit alkoholischem Natron entsteht Äthyldivinyl und gem.-Methyläthylallyl-äthyläther.

2.4-Dibrom-3-methylpentan $C_6H_{12}Br_2 = CH_3\cdot CHBr\cdot CH(CH_3)\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Methyl-pentandiol-(2.4) mit HBr auf 110° (ZELINSKY, ZELIKOW, *B.* **34**, 2863). — Kp_{30}: 98°. Raucht etwas an der Luft. — Wird von Zinkstaub in Alkohol in 1.2.3-Trimethyl-trimethylen übergeführt.

2-Jod-3-methylpentan $C_6H_{13}I = CH_3\cdot CHI\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Methyl-pentanol-(2) und HI (WISLICENUS, *A.* **219**, 312; ZELINSKY, ZELIKOW, *B.* **34**, 2866). — Flüssig. Kp_{65}: 83° (fast ohne Zers.); $D_4^{16,5}$: 1,4506 (Z., Z.). — Liefert beim Behandeln mit Zink und Eisessig Methyldiäthylmethan, 3-Methylpenten-(2) und Methyldiäthylcarbinol.

3-Jod-3-methylpentan $C_6H_{13}I = CH_3\cdot C(C_2H_5)_2I$. *B.* Aus Methyldiäthylcarbinol und HI (TSCHAIKOWSKY, *J.* **1872**, 350). Aus 3-Methyl-penten-(2) und HI (WISLICENUS, *A.* **219**, 318). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt zwischen 140° und 144° (REFORMATSKI, *J. pr.* [2] **36**, 345).

2-4-Dijod-3-methylpentan $C_6H_{12}I_2 = CH_3\cdot CHI\cdot CH(CH_3)\cdot CHI\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Methylpentandiol-(2.4) mit rauch. Jodwasserstoffsäure auf 100° (ZELINSKY, ZELIKOW, *B.* **34**, 2864). — Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum. Wird von Zinkstaub in Alkohol zu 3-Methylpentan reduziert.

3-Nitro-3-methylpentan $C_6H_{13}O_2N = (C_2H_5)_2C(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus $CH_3\cdot CBr_2\cdot NO_2$ und $Zn(C_2H_5)_2$ (BEWAD, *J. pr.* [2] **48**, 375). Aus 3-Methylpentan durch Salpetersäure (D: 1,4) im Rohr bei 60° (PONI, COSTACHESCO, *C.* **1905** I, 217). — Kp_{749}: 170—172°; D^0: 0,9775 (B.). Kp_{750}: 168—170°; D_0^0: 0,9681 (P., C.).

2.2.3-Trinitro-3-methylpentan $C_6H_{11}O_6N_3 = CH_3\cdot C(NO_2)_2\cdot C(NO_2)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen der Fraktionen vom Kp: 59,5—64,5° des rumänischen Erdöls (Isohexane) mit rauchender Salpetersäure (D: 1,525) am Rückflußkühler, neben dem 2.3.3-Trinitro-2-methylpentan (PONI, COSTACHESCO, *C.* **1905** I, 217). — Nadelförmige Krystalle. F: 85°.

4. ***2.2-Dimethyl-butan, Trimethyl-äthyl-methan*** $C_6H_{14} = (CH_3)_3C\cdot CH_2\cdot CH_3$. *V.* In kaukasischer und amerikanischer Naphtha (MARKOWNIKOW, *B.* **32**, 1446). Über Vorkommen im Erdöl vgl. auch ENGLER, v. HÖFER, Das Erdöl, Bd. I [Leipzig 1913], S. 243. — *B.* Neben anderen Produkten durch Zutropfen von tert.-Butyljodid zu Zinkdiäthyl (GORIAINOW, *A.* **165**, 107) in einer CO_2-Atmosphäre (MARKOWNIKOW, *C.* **1899** II, 472). Durch Einw. von $Zn(C_2H_5)I$ auf tert.-Butyljodid bei 95° (neben Äthylen und Isobutylen) (SIMONOWITSCH, *C.* **1899** I, 1066). — *Darst.* Aus der kaukasischen Naphthafraktion 50—51°; ist schwerer nitrierbar als seine Isomeren, von denen es daher durch wiederholtes Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,236) bei 100° getrennt werden kann (MARKOWNIKOW, *C.* **1899** II, 472). — Kp_{760}: 49,6—49,7°; Kp_{739}: 48,5°; D_0^0: 0,6662 bezw. (Präparat aus Naphtha) 0,6646; D_{20}^{20}: 0,6488 (M.). — Salpetersäure (D: 1,075) wirkt bei 115° bis 120° kaum ein, Salpetersäure (D: 1,235) bildet oberhalb 110° $(CH_3)_3C\cdot CH(NO_2)\cdot CH_3$ (M., *C.* **1899** II, 472).

3.3-Dichlor-2.2-dimethylbutan $C_6H_{12}Cl_2 = (CH_3)_3C\cdot CCl_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Pinakolin und PCl_5 (FAWORSKI, *Ж.* **19**, 425; *B.* **20** Ref., 781; DELACRE, *C.* **1906** II, 496; *Bl.* [3] **35**, 343). — Krystalle. F: 151°. Verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur stark. — Liefert mit alkoh. Kalilauge bei 150° die Verbindung $(CH_3)_3C\cdot C:CH$ und die Verbindung $(CH_3)_3C\cdot CCl:CH_2$ (DELACRE, *Bl.* [3] **35**, 344; vgl. *C.* **1906** I, 1233; II, 496).

4-Brom-2.2-dimethylbutan $C_6H_{13}Br = (CH_3)_3C\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Pseudobutyläthylen und HBr (DELACRE, *C.* **1906** I, 1233). Aus dem Alkohol $(CH_3)_3C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ beim Erhitzen mit HBr im geschlossenen Gefäß (DELACRE, *C.* **1906** I, 1233). — Kp: ca. 130°. — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumacetat die Verbindung $(CH_3)_3C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$.

3.3-Dibrom-2.2-dimethylbutan $C_6H_{12}Br_2 = (CH_3)_3C\cdot CBr_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Pinakolin und PBr_5 (COUTURIER, *A. ch.* [6] **26**, 450; DELACRE, *C.* **1906** II, 497). — Sehr flüchtige Krystalle. F: 187° (im zugeschmolzenen Röhrchen). — Beim Erhitzen mit Wasser und $CaCO_3$ auf 100° entsteht Pinakolin. Liefert bei längerem Erhitzen mit KOH auf 150° bis 200° Pinakolin und manchmal wenig $(CH_3)_3C\cdot C\vdots CH$ (DELACRE).

3.4-Dibrom-2.2-dimethylbutan, Pseudobutyläthylendibromid $C_6H_{12}Br_2 = (CH_3)_3C\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Pseudobutyläthylen und Brom (CLAESSENS, *Bl.* [4] **5**, 113). — Farblose, sich mit der Zeit färbende Flüssigkeit. Kp_{14}: 91—92°, Kp_{763}: 203° (unter teilweiser Zers.); D^0: 1,616. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol. — Bildet beim Erhitzen mit Kaliumacetat im Rohr auf 200° eine geringe Menge Monobrompseudobutyläthylen.

3-Brom-3-nitroso-2.2-dimethylbutan $C_6H_{12}ONBr = (CH_3)_3C\cdot CBr(NO)\cdot CH_3$. *B.* Durch Zufügen von 250 ccm Wasser zu einer Lösung von 10 g Pinakolinoxim in 15 g Pyridin, Eintragen von 14 g Brom und Schütteln, bis die in der Emulsion schwimmende Masse rein blau gefärbt erscheint; beim Schütteln mit Salzsäure (1:5) zerfällt das abfiltrierte Prod. in hellblaue Kryställchen (PILOTY, STOCK, *B.* **35**, 3097). — Himmelblaue Krystalle. Riecht stechend und gleichzeitig nach Campher. Sublimiert bei 100° in hellblauen Sternchen. F: 129° (unter langsamer Zers.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organ. Solvenzien mit blauer Farbe.

3-Nitro-2.2-dimethylbutan $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_3C\cdot CH(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Salpetersäure auf 2.2-Dimethylbutan (MARKOWNIKOW, *B.* **32**, 1446, 1449). — *Darst.* Aus der kaukasischen Naphthafraktion 49—50° durch Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,235) bei 100°; das Nitrierungsprod. wird mit Natriumalkoholat in theor. Menge bearbeitet und mit Wasser verdünnt (MARKOWNIKOW, *C.* **1899** II, 472). — Lange, durchsichtige Prismen, welche in Geruch und Aussehen an Campher erinnern. F: 40°. Kp_{748}: 167,5—167,8°. Leicht löslich in Äther, Petroläther und Alkohol. Sublimiert leicht und ist mit und ohne Lösungsmittel flüchtig. — Die Kaliumverbindung bildet weiße, glänzende Schuppen.

3.3-Dinitro-2.2-dimethylbutan, Methyl-tert.-butyl-dinitromethan $C_6H_{12}O_4N_2 = (CH_3)_3C\cdot C(NO_2)_2\cdot CH_3$. *B.* In kleiner Menge aus Pinakolinoxim und Stickstofftetroxyd (neben Pinakolinnitrimin) (SCHOLL, *A.* **338**, 21). — Krystalle von starkem Camphergeruch; sehr flüchtig. F: 173—174°. Sehr leicht löslich in Äther.

5. ***2.3-Dimethyl-butan, symm. Tetramethyl-äthan, Diisopropyl*** $C_6H_{14} = (CH_3)_2CH\cdot CH(CH_3)_2$. *V.* Im Petroläther aus Baku (ASCHAN, *B.* **31**, 1801). In kaukasischer Naphtha (MARKOWNIKOW, *A.* **301**, 179). Über Vorkommen in Erdölen vgl. auch ENGLER, v. HÖFER, Das Erdöl, Bd. I [Leipzig 1913], S. 242. — *B.* Durch Einw. von Natrium auf Isopropyljodid in wasserhaltigem Äther (SCHORLEMMER, *A.* **144**, 184; YOUNG, FORTEY, *Soc.* **77**, 1126). Durch überschüssigen Jodwasserstoff aus Pinakon (BOUCHARDAT, *Z.* **1871**, 699). Durch Elektrolyse von isobuttersaurem Kalium (Y., F.). — Flüssig. Kp: 58°; $D^{17,5}$: 0,6680. Ausdehnungskoeffizient: ZANDER, *A.* **214**, 167. Kp_{760}: 58,08°; D_4^0: 0,67948. Kritische Konstanten, Molekularvolumen: YOUNG, FORTEY. Verbrennungswärme bei konst. Druck (als Gas bei 18°): 999,20 Cal. (THOMSEN, *Thermochem. Untersuch.* **4**, 58; *Ph. Ch.* **52**, 343). — Einw. von Chlor unter verschiedenen Bedingungen: SCHORLEMMER, *A.* **144**, 184; SILVA, *B.* **6**, 36, 147; **7**, 953; ASCHAN, *B.* **31**, 1802. Einw. von Chlorsulfonsäure: ASCHAN. Reagiert lebhaft mit starker Salpetersäure, nicht mit Salpeterschwefelsäure bei 20° (MARKOWNIKOW, *J. pr.* [2] **59**, 564). Liefert bei der Oxydation durch Chromsäure CO_2 und Essigsäure (SCHORLEMMER).

Möglicherweise identisch mit Diisopropyl ist der Kohlenwasserstoff C_6H_{14}, den BERTHELOT (*Bl.* [2] **9**, 268) aus Diallyl, und derjenige, den BOUCHARDAT (*A. ch.* [5] **6**, 124) aus Mannit durch Erhitzen mit kaltgesättigter Jodwasserstoffsäure auf ca. 280° erhalten hat.

1-Chlor-2.3-dimethylbutan $C_6H_{13}Cl = (CH_3)_2CH\cdot CH(CH_2Cl)\cdot CH_3$. *B.* Durch Chlorieren von Diisopropyl (SCHORLEMMER, *A.* **144**, 184), neben viel 2-Chlor-2.3-dimethylbutan (ASCHAN, *B.* **31**, 1802). Bildet sich nach SILVA (*B.* **6**, 36, 147; **7**, 953) auch beim Chlorieren von Diisopropyl in Gegenwart von mehr oder weniger Jod. — Flüssig. Kp: 122°; D^{14}: 0,8943; D^{22}: 0,8874; D^{34}: 0,8759 (SCH.). Kp: 124° (SILVA).

2-Chlor-2.3-dimethylbutan, Dimethylisopropylcarbinchlorid, „Pinakolinalkohol-chlorid" $C_6H_{13}Cl = (CH_3)_2CH\cdot CCl(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. DELACRE, *C.* **1906** II, 499. — *B.* Durch gemäßigte Einw. von Chlor auf Diisopropyl (SILVA, *B.* **6**, 36), auch in

Gegenwart von Spuren Jod (S., *B.* 7, 953), neben etwas 1-Chlor-2.3-dimethylbutan (ASCHAN, *B.* 31, 1802). Aus Tetramethyläthylen $(CH_3)_2C:C(CH_3)_2$ und Salzsäure (PAWLOW, *A.* 196, 124). Aus Pseudobutyläthylen und HCl (DELACRE, *C.* 1906 II, 498). Aus Dimethylisopropylcarbinol mit Acetylchlorid, sowie mit gasförmiger oder 40%iger wäßr. Chlorwasserstoffsäure (HENRY, *R.* 25, 147; *C.* 1903 I, 997). Aus Pinakolinalkohol $C_6H_{14}O$ und HCl-Gas bei 100° (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1873, 340; DELACRE, *C.* 1906 II, 498).

Im Kältegemisch erstarrende Flüssigkeit. F: —10,4° bezw. (Präparat aus Pinakolinalkohol) —9,5° bis —5,8° (DELACRE). — Kp: 118° (SILVA); 117—119° (ASCHAN); Kp_{760}: 112° (PAWLOW); Kp: 110° (HENRY); Kp: 111,5—112,1° bezw. Kp_{760}: 111,8—112,8° (DELACRE). — D^0: 0,8991; D^{25}: 0,8749 (F., S.); D^0: 0,8966; D^{19}: 0,8784 (P.); D^{22}: 0,8769 (A.).

2.3-Dichlor-2.3-dimethylbutan, Tetramethyläthylendichlorid $C_6H_{12}Cl_2 = (CH_3)_2CCl\cdot CCl(CH_3)_2$. *B.* Aus entwässertem Pinakon und PCl_5 (COUTURIER, *A. ch.* [6] 26, 443). Durch Chlorieren von Diisopropyl in Gegenwart von Jod (SCHORLEMMER, *A.* 144, 187; SILVA, *B.* 6, 36). — *Darst.* Aus Pinakon durch bei —20° gesättigte Salzsäure, oder durch Sättigen mit HCl bei —10° und Stehenlassen (KONDAKOW, *J. pr.* [2] 62, 169). — Krystalle. Riecht campherartig (SCH.). F: 160° (SCH.), 159° (K.). — Liefert mit alkoh. Kali bei 130—140° neben ungesättigten Äthern (Kp: 136—146°) hauptsächlich Diisopropenyl C_6H_{10} (K.).

x-Dichlor-2.3-dimethylbutan $C_6H_{12}Cl_2$. *B.* Durch Chlorieren von Diisopropyl in Abwesenheit von Jod (SILVA, *B.* 6, 36; 7, 953). — Flüssig. Kp: 160°.

2-Brom-2.3-dimethylbutan, „Pinakolinalkohol-bromid" $C_6H_{13}Br = (CH_3)_2CH\cdot CBr(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. DELACRE, *C.* 1906 II, 499; *Bl.* [3] 35, 350. — *B.* Beim Einleiten von HBr in Pinakolinalkohol unter Kühlung (COUTURIER, *A. ch.* [6] 26, 467; vgl. ZELINSKY, ZELIKOW, *B.* 34, 2860) oder bei 100° unter Luftabschluß (DELACRE). Bei der Einw. von HBr auf Tetramethyläthylen oder auf Hexamethyltrimethylenglykol (SLAWJANOW, *C.* 1907 II, 134). — Weiße feste Masse. F: 24—25° (C.), 12° (Z., Z.), 7° (D.), 12—13° (SL.). Kp: 132° (nicht unzersetzt) (C.); Kp_{100}: 67—73° (Z., Z.); Kp_{70}: 59—60° (SL.). — Gibt bei der Verseifung mit Wasser 2.3-Dimethylbutanol-(2) und Tetramethyläthylen (SLAWJANOW). Beim Kochen mit festem Kali (vgl. ZELINSKY, ZELIKOW, *B.* 34, 2861) entstehen $(CH_3)_2CH\cdot C(CH_3):CH_2$ und $(CH_3)_2C:C(CH_3)_2$ (COUTURIER; DELACRE). Liefert bei der Einw. von alkoh. Kalilauge in der Hauptsache Tetramethyläthylen (HENRY, *C. r.* 147, 560). Über die Nebenprodukte der Hydrolyse des 2-Brom-2.3-dimethylbutans mittels wäßr. Kalilauge vgl. DELACRE, *Bl.* [4] 1, 978. Vergleichende Unters. der Einw. von Kaliumacetat (DELACRE, *C.* 1906 II, 499) auf das aus Pinakolinalkohol und HBr und auf das aus Tetramethyläthylen und HBr erhaltene Präparat: DELACRE, *Bl.* [4] 1, 575. Liefert beim Erhitzen mit trocknem Kaliumacetat in Gegenwart von etwas Eisessig ein Gemisch von Tetramethyläthylen und Methylisopropyläthylen $(CH_3)_2CH\cdot C(CH_3):CH_2$ (HENRY, *C. r.* 144, 553). Mit NH_3 entsteht Tetramethyläthylen (COUTURIER, *A. ch.* [6] 26, 482). Durch Einw. von Brom entsteht das 2.3-Dibrom-2.3-dimethylbutan (SLAWJANOW).

Durch Erhitzen von Pinakolinalkohol mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100° erhielten ZELINSKY, ZELIKOW (*B.* 34, 2860) ein Bromid (Gemisch?), welches gleichfalls unter 100 mm bei 67—73° siedet und beim Erhitzen mit Ätzkali oder Chinolin Tetramethyläthylen und einen Kohlenwasserstoff C_6H_{12}(?) (Kp: 65—67°; D_4^{19}: 0,6931; n_D^{19}: 1,4016) liefert.

1.2-Dibrom-2.3-dimethylbutan $C_6H_{12}Br_2 = (CH_3)_2CH\cdot CBr(CH_3)\cdot CH_2Br$. *B.* Aus $(CH_3)_2CH\cdot C(CH_3):CH_2$ (s. DELACRE, *C.* 1906 II, 498; vgl. HENRY, *C. r.* 144, 554) und Brom (COUTURIER, *A. ch.* [6] 26, 472). — Bleibt bei —23° flüssig. Siedet selbst im Vakuum nicht unzersetzt.

2.3-Dibrom-2.3-dimethylbutan, Tetramethyläthylendibromid $C_6H_{12}Br_2 = (CH_3)_2CBr\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus Tetramethyläthylen und Brom (PAWLOW, *A.* 196, 124). Aus wasserfreiem Pinakon mit PBr_3 (COUTURIER, *A. ch.* [6] 26, 444) oder HBr (bei 0° gesättigt) (THIELE, *B.* 27, 455; vgl. auch WHEELER, *Am.* 20, 150). Aus 2-Brom-2.3-dimethylbutan und Brom (SLAWJANOW, *C.* 1907 II, 135). Aus Pinakolinalkohol $(CH_3)_3C\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ und Brom (HENRY, *C.* 1906 II, 1110; *R.* 26, 121). Aus Dimethylisopropylcarbinol und Brom bei 70° (HENRY, *C.* 1906 II, 1109; *R.* 26, 120). — Lange Nadeln (aus Äther). Schmilzt unter teilweiser Zersetzung oberhalb 140° (PAWLOW), bei 169—170° (KASCHIRSKY, Ж. 13, 84), bei 192° (W.). Sehr leicht löslich in Äther, etwas schwerer in Alkohol und Benzol (P.). — Reagiert mit Wasser schon bei Zimmertemperatur (KRASSUSKI, *C.* 1902 I, 628). Liefert beim Erhitzen mit 15—20 Vol. Wasser und Bleioxyd auf 140—150° Pinakolin (ELTEKOW, Ж. 10, 220). Beim Erhitzen mit alkoh. Kali entsteht neben anderen Verbindungen (vgl. KONDAKOW, *J. pr.* [2] 59, 293) Tetramethyläthylen; zur Theorie dieser Reaktion vgl. KONDAKOW, *J. pr.* [2] 63, 32. Beim Erhitzen mit K_2CO_3 und Wasser auf 100° entstehen Pinakon und Pinakolin; ebenso wirkt Silberoxyd und Wasser. Bei der

Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure entstehen Tetramethyläthylen, Dihexylen und Dimethylisopropylcarbinol-acetat (K., *J. pr.* [2] **54**, 432). Wird von Brom leicht angegriffen und liefert 1.2:3.4-Tetrabrom-2.3-dimethylbutan (W.).

1.2.3.4-Tetrabrom-2.3-dimethylbutan, Diisopropenyl-tetrabromid $C_6H_{10}Br_4 = CH_3 \cdot CBr(CH_2Br) \cdot CBr(CH_2Br) \cdot CH_3$. *B.* Aus Diisopropenyl und Brom in der Wärme (Mariuza, Ж. **21**, 435; Couturier, *A. ch.* [6] **26**, 490) oder bei 0° (Kondakow, *J. pr.* [2] **62**, 171). Aus Diisopropenyl und Brom in CS_2-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (Courtot, *Bl.* [3] **35**, 975). Aus Tetramethyläthylendibromid $(CH_3)_2CBr \cdot CBr(CH_3)_2$ und Brom in Gegenwart oder Abwesenheit von Eisen (Wheeler, *Am.* **20**, 150). — Krystalle (aus Äther, Eisessig, Benzol oder CCl_4). F: 131° (zersetzt) (M.), 137—138° (Couturier), 139—140° (W.), 137° (K.), 140° (Courtot). Sehr wenig löslich in Alkohol (K.).

2-Jod-2.3-dimethylbutan, „Pinakolinalkohol-jodid" $C_6H_{13}I = CH_3 \cdot CI(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Tetramethyläthylen und HI (Pawlow, *A.* **196**, 125; Delacre, *Bl.* [3] **35**, 1094). Aus Pinakolinalkohol mit P_2I_4 (Friedel, Silva, *J.* **1873**. 339). Durch Erhitzen von Pinakolinalkohol mit wäßr. Jodwasserstoffsäure auf 100° (Delacre). — Erstarrt in der Kälte krystallinisch (Nadeln). Kp: 140° (bei 749 mm Hg von 0°). Spez. Gew.: 1,3939 bei 0°, 1,3725 bei 19° (P.). Kp_{741}: 140—142° (geringe Zers.) (Kaschirsky, Ж. **13**, 84). Kp: 140—144°; spez. Gew.: 1,4739 bei 0°, 1,4420 bei 25° (F., S.). — Zerfällt bei der Destillation mit Wasser zum Teil in HI und Hexylen C_6H_{12} (Kp: 70°) (F., S.). Bildet bei der Einw. von Silberacetat in Gegenwart von Äther lediglich Tetramethyläthylen (D.).

3-Chlor-2-nitroso-2.3-dimethylbutan, Tetramethyläthylen-nitrosochlorid $C_6H_{12}ONCl = (CH_3)_2CCl \cdot C(NO)(CH_3)_2$. *B.* Beim Versetzen einer gekühlten Lösung von Tetramethyläthylen in konzentrierter alkoholischer Salzsäure mit einem geringen Überschuß konzentrierter $NaNO_2$-Lösung (Thiele, *B.* **27**, 456). — Blaues, campherartig riechendes Pulver. F: 121° (nicht unzersetzt). Sublimiert unzersetzt. Verflüchtigt sich an der Luft. Leicht löslich in Alkohol usw. Brechungsindices und Dispersion in Lösung: Brühl, *Ph. Ch.* **22**, 373; **26**, 50. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser zum Teil in Tetramethyläthylen, Chlorwasserstoff und salpetrige Säure.

3-Brom-2-nitroso-2.3-dimethylbutan, Tetramethyl-äthylen-nitrosobromid $C_6H_{12}ONBr = (CH_3)_2CBr \cdot C(NO)(CH_3)_2$. *B.* Durch langsames Zutropfen von 3 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure zu einer stark gekühlten Lösung von 3 ccm Tetramethyläthylen in 3 ccm Amylnitrit (J. Schmidt, Leipprand, *B.* **37**, 546). — Dunkelblaues Pulver (aus Alkohol durch Wasser). Geruch stechend, campherartig. Sehr leicht löslich, außer in Wasser. Äußerst flüchtig. Mit Wasserdämpfen flüchtig unter teilweiser Zers. in Tetramethyläthylen, HBr und salpetrige Säure. Scheidet aus KI-Lösung Jod ab. $AgNO_3$ fällt aus der alkoh. Lösung AgBr. Geht in äther. Lösung im Sonnenlicht unter Entwicklung von NO in Tetramethyläthylendibromid über. Wird durch kalte n-Kalilauge langsam in Tetramethyläthylen und wenig Tetramethyläthylendibromid übergeführt.

2-Nitro-2.3-dimethylbutan $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_2C(NO_2) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen auf 125° von je 6 g 2.3-Dimethylbutan mit Salpetersäure (D: 1,075) (Konowalow, Ж. **25**, 498). Beim Nitrieren von Benzinfraktionen [Amerika und Baku] vom Kp: 55° bis 60° neben anderen Produkten (Konowalow, *C.* **1906** I, 737). — Erstarrt bei 0° zu Schuppen, die bei 5—7° schmelzen. Die Präparate aus Benzin krystallisierten unterhalb —20°. Kp: 170—174° (aus 2.3-Dimethylbutan), 168—169° (aus Benzin). D_0^{20}: 0,9614 (aus 2.3-Dimethylbutan), D_0^0: 0,9796 (aus russischem Benzin), 0,9716 (aus amerikan. Benzin). Unlöslich in konz. Kalilauge.

2.3-Dinitro-2.3-dimethylbutan, symm. Tetramethyl-dinitro-äthan, ditertiäres Dinitro-diisopropyl $C_6H_{12}O_4N_2 = (CH_3)_2C(NO_2) \cdot C(NO_2)(CH_3)_2$. *B.* Neben viel Tetramethyläthylen-dinitrit durch Einw. nitroser Gase auf Tetramethyläthylen (J. Schmidt, *B.* **36**, 1776; Demjanow, Ssidorenko, *C.* **1909** II, 1841). Beim Schütteln von 2-Brom-2-nitropropan mit der doppelten bis dreifachen Gewichtsmenge Silberpulver im geschlossenen Rohr, auch in Gegenwart von Äther (Bewad, *B.* **39**, 1232; Bewad, Pirinski, *C.* **1907** I, 231). Neben anderen Produkten beim Nitrieren von Benzinfraktionen [Amerika, Baku] vom Kp: 55—60° (Konowalow, *C.* **1906** I, 737). — Blättchen (aus Alkohol) (J. S.); Tafeln oder Nadeln (aus Äther oder Chloroform) (B.). F: 213—214° (unter Gasentwicklung) (J. S.), 210—212° (D., S.), 208° (K.), 208—209° (im geschlossenen Röhrchen), 210,5—211,5° (im offnen Röhrchen) (B.). Sublimiert in Nadeln oder Tafeln. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, Petroläther und kaltem Äther, leicht in Toluol, Alkohol, Essigester, heißem Äther, Aceton, Chloroform und Benzol (B.). Unlöslich in wäßr. und alkoh. Alkalien (K.). — Gibt bei der Reduktion mit Sn und HCl das 2.3-Diamino-2.3-dimethylbutan (B.).

6. Halogenderivate von *Hexanen unbestimmter Struktur.*

Verbindung $C_6H_{11}ClBr_2$. *B.* Durch Eintragen von Brom in eine Lösung von Hexenylchlorid $C_6H_{11}Cl$ in CCl_4 (DESTREM, *A. ch.* [5] **27**, 67). — Flüssig. Kp: 218—220°. Mischbar mit Alkohol und Äther.

Verbindung $C_6H_{10}Br_4$. *B.* Aus Hexoylen C_6H_{10} (aus Bogheadkohle) und Brom (SCHORLEMMER, *A.* **139**, 250). — Nadeln. F: 112°. Kp: 318° (korr.). Wenig löslich in kaltem Alkohol.

7. Kohlenwasserstoffe C_7H_{16}.

1. *Heptan, Normales Heptan, n-Heptan* $C_7H_{16} = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *V.* Im amerikanischen Petroleum (vgl. z. B.: PELOUZE, CAHOURS, *J.* **1863**, 528; SCHORLEMMER, *A.* **136**, 257; **161**, 278; YOUNG, *Soc.* **73**, 906). Über Vorkommen in Petroleum verschiedener Herkunft s. ENGLER, v. HÖFER, Das Erdöl, Bd. I [Leipzig 1913], S. 244. Im Teeröl aus Cannelkohle (SCHORLEMMER, *A.* **125**, 109). Im ätherischen Öle aus den Früchten von Pittosporum resiniferum Hemsl. (BACON, *C.* **1909** II, 1449). — *B.* Bei der Destillation des Terpentins von Pinus sabiniana (DOUGH, Californien) mit Wasser (THORPE, *A.* **198**, 364; SCHORLEMMER, THORPE, *A.* **217**, 150), sowie des Harzes von Pinus Jeffreyi (s. BLASDALE, *Am. Soc.* **23**, 162; WENZELL, *C.* **1905** I, 145). Durch Destillation von Azelainsäure mit Baryt (DALE, *A.* **132**, 247). Durch Überleiten von Heptin-(1) in Gegenwart von überschüssigem Wasserstoff über reduziertes Ni bei 170° (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **135**, 88). Aus 4-Hydrazino-heptan durch Oxydation mit $K_3Fe(CN)_6$ in alkalischer Lösung (KISHNER, *C.* **1900** I, 957).

Kp: ca. 98° (SCH.), 100,5° (D.), 98,4° (TH.), 97—98° (B.), 98,2—98,5° (FRANCIS, YOUNG, *Soc.* **73**, 921). — $D^{20,5}$: 0,6840 (SCH.; vgl. *A.* **198**, 379); D^0: 0,7006; $D^{14,9}$: 0,68856 (TH.); D^{23}: 0,6809 (GLADSTONE, *Soc.* **59**, 292); D^{0}_{0}: 0,708 (S., S.); 0,6984; D^{20}_{4}: 0,6815 (K.); D^{20}_{4}: 0,6752 (B.). Dichte bei Temperaturen zwischen 50° und 95°: PERKIN, *Soc.* **69**, 1172. — $n^{14,9}_{D}$: 1,3879 (THORPE); n^{23}_{D}: 1,3867 (GL.); n^{20}_{D}: 1,3840 (BACON). — Oberflächenspannung und Binnendruck: THORPE, *A.* **198**, 375; WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 390. Viscosität: THORPE, *A.* **198**, 372; THORPE, RODGER, *Transact. Royal Soc. A* **185**, 456; vgl. BRILLOUIN, *A. ch.* [8] **18**, 204. — Spez. Wärme bei 20°, Wärmetönung beim Lösen in organischen Flüssigkeiten: TIMOFEJEW, *C.* **1905** II, 429. Ausdehnung: TH., *A.* **198**, 368. Kritische Konstanten: YOUNG, *Soc.* **73**, 675; FRANCIS, Y., *Soc.* **73**, 921. — Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1236. Elektrische Leitfähigkeit von reinem Heptan: JAFFÉ, *Ann. d. Physik* [4] **28**, 326. — Einwirkung von Brom: VENABLE, *B.* **13**, 1650; SCHORLEMMER, *A.* **188**, 253; FRANCIS, YOUNG, *Soc.* **73**, 921; WHEELER, *Am. Soc.* **25**, 532. Beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,42) am Rückflußkühler entstehen 1-Nitro- und 1.1-Dinitroheptan nebst CO_2, Essigsäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure (WORSTALL, *Am.* **20**, 209; **21**, 213). Sulfonierung mit rauchender Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid: WORSTALL, *Am.* **20**, 669, 670.

1- oder α-Chlor-heptan, prim.-n-Heptylchlorid $C_7H_{15}Cl = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Önanthylalkohol und HCl (CROSS, *A.* **189**, 3; vgl. auch SCHORLEMMER, *B.* **7**, 1792). Aus Heptylamin und NOCl bei —15° bis —20° (SSOLONINA, *C.* **1898** II, 888). — Kp_{746}: 159,2°; D^{16}: 0,881 (C.).

2-Chlor-heptan $C_7H_{15}Cl = CH_3 \cdot CHCl \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben anderen Chloriden beim Chlorieren von Heptan (PELOUZE, CAHOURS, *J.* **1863**, 528; SCHORLEMMER, *A.* **125**, 109; **127**, 314; MORGAN, *A.* **177**, 307; SCHORLEMMER, THORPE, *A.* **217**, 152). — Nicht in reinem Zustande bekannt.

1.1-Dichlor-heptan, Önanthylidenchlorid $C_7H_{14}Cl_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CHCl_2$. *B.* Aus Önanthol und PCl_5 (LIMPRICHT, *A.* **103**, 81; vgl. WELT, *B.* **30**, 1496). — Önantholartig riechende Flüssigkeit. Kp: 191° (korr.) (L.); Kp_{30}: 82—84° (W.). — Natrium wirkt heftig ein unter Bildung von Heptylen. Alkoholisches Kali bildet Chlorheptylen $C_7H_{13}Cl$ und bei anhaltendem Kochen C_7H_{12} (Kp: 100°).

1.7-Dichlor-heptan, Heptamethylendichlorid $C_7H_{14}Cl_2 = CH_2Cl \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Heptamethylendiamin und NOCl (neben anderen Produkten) (SSOLONINA, *C.* **1899** I, 26). Durch Destillation des aus N.N'-Dibenzoylheptamethylendiamin und PCl_5 erhältlichen Bisimidchlorids $C_6H_5 \cdot CCl{:}N \cdot [CH_2]_7 \cdot N{:}CCl \cdot C_6H_5$, neben Benzonitril (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* **38**, 2347). — Angenehm riechende Flüssigkeit; Kp_{28}: 120° (v. B., M.).

4.4-Dichlor-heptan, Dichlordipropylmethan $C_7H_{14}Cl_2 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2CCl_2$. Aus Butyron $(C_3H_7)_2CO$ und PCl_5 (TAWILDAROW, *B.* **9**, 1442). — Kp: 181°.

x-Trichlor-heptan $C_7H_{13}Cl_3$. *B.* Aus Heptylsulfoxyd und Chlor bei Gegenwart von Wasser; man behandelt das gebildete Öl mit NaOH (zur Entfernung der Sulfonsäuren)

(SPRING, WINSSINGER, *Bl.* [2] **49**, 72). — Liefert, mit Wasser und Silberoxyd auf 155° bis 162° erhitzt, önanthsaures Silber, Önanthaldehyd und Önanthsäure-Heptylester.

x-Tetrachlor-heptan $C_7H_{12}Cl_4$. *B.* Bildet sich neben Trichlorheptan (s. o.) aus Heptylsulfoxyd und Chlor (SPRING, WINSSINGER, *Bl.* [2] **49**, 72).

1-Brom-heptan, prim.-n-Heptylbromid $C_7H_{15}Br = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH_2Br$. *B.* Aus n-Heptylalkohol mit HBr (CROSS, *A.* **189**, 3) oder Brom und amorphem Phosphor (BOGERT, *Am. Soc.* **25**, 289). — $Kp_{750,6}$: 178,5°; D^{16}: 1,133 (C.). Kp_{765}: 175,5—177,5° (B.). Mit Wasserdampf flüchtig. — Gibt beim 25-stdg. Kochen mit dem gleichen Gewicht in Alkohol gelösten Kalis hauptsächlich Äthylheptyläther (WELT, *B.* **30**, 1494).

2-Brom-heptan $C_7H_{17}Br = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von n-Heptan mit überschüssigem (WHEELER, *Am. Soc.* **25**, 532) Brom bei Siedehitze (VENABLE, *B.* **13**. 1650; SCHORLEMMER, *A.* **188**, 253). — Flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei 165° bis 167° (V.). $D^{17,5}$: 1,422 (V.) [oder 1,1422? (Redaktion)]. — Zerfällt mit Natriumalkoholat in HBr und Heptylen.

Durch Bromierung der Heptan enthaltenden Fraktion aus amerikanischem Petroleum erhielten FRANCIS, YOUNG (*Soc.* **73**, 921) ein Bromheptan vom Kp_{70}: 93°; D_4^0: 1,1577.

1.1-Dibrom-heptan, Önanthylidenbromid $C_7H_{14}Br_2 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CHBr_2$. *B.* Aus Önanthol und PCl_3Br_2 (BRUYLANTS, *B.* **8**, 409). — Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Kali im Rohr in $C_7H_{13}Br$ (Kp: 165°) und $C_5H_{11}\cdot C\vdots CH$ über.

1.2-Dibrom-heptan $C_7H_{14}Br_2 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Hepten-(1) und Brom (WELT, *B.* **30**, 1495; vgl. dazu VENABLE, *Am. Soc.* **4**, 22). — Kp_{15}: 105—107°. — Gibt beim längeren Erhitzen mit KOH und wenig Alkohol auf 70° $C_5H_{11}\cdot C\vdots CH$ und Monobromheptylen in ungefähr äquivalenten Mengen.

1.7-Dibrom-heptan, Heptamethylendibromid $C_7H_{14}Br_2 = CH_2Br\cdot[CH_2]_5\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Heptandiol-(1.7)-diphenyläther und HBr bei 160—170° (SSOLONINA, *C.* **1899** I, 26). Durch Sättigen des Heptandiol-(1.7)-dimethyläthers mit HBr-Gas bei 100° (DIONNEAU, *C. r.* **145**, 129). Durch Einw. von PBr_5 auf N.N'-Dibenzoyl-heptamethylendiamin und darauf folgende Destillation des Reaktionsproduktes unter vermindertem Druck (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* **39**, 2021). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 254—256° (unter leichter Zersetzung); Kp_{20-25}: 147—149° (S.); Kp_{35}: 156° (D.); Kp_{20}: 138—140° (v. B., M.). — Liefert beim Kochen mit Phenolnatrium Heptandiol-(1.7)-diphenyläther (v. B., M.).

1.4.7-Tribrom-heptan $C_7H_{13}Br_3 = (CH_2Br\cdot CH_2\cdot CH_2)_2CHBr$. *B.* Durch Sättigen eines Gemisches gleicher Vol. 1.7-Dimethoxyheptanol-(4) und Eisessig mit HBr und Erhitzen im Rohr auf dem Wasserbade (HAMONET, *C. r.* **141**, 1245). — Ziemlich dicke Flüssigkeit. Kp_{19}: 184—185° (geringe Zers.). D^{18}: 1,775. Erstarrt in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aceton, ohne krystallinisch zu werden.

1.2.3.4.6.7-Hexabrom-heptan $C_7H_{10}Br_6 = CH_2Br\cdot[CHBr]_3\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Heptatrien-(1.2.6) C_7H_{10} und Brom (M. SAIZEW, *A.* **185**, 144). — Ölig.

1.2.3.4.5.6.7-Heptabrom-heptan $C_7H_9Br_7 = CH_2Br\cdot[CHBr]_5\cdot CH_2Br$. *B.* Aus 1-Bromheptan mit überschüssigem Brom und Eisendraht (HERZFELDER, *B.* **26**, 2437; vgl. *B.* **27**, 489).

1-Jod-heptan, prim.-n-Heptyljodid $C_7H_{15}I = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH_2I$. *B.* Aus Normalheptylalkohol und HI (CROSS, *A.* **189**, 4). — *Darst.*: JOURDAN, *A.* **200**, 104. — $Kp_{754,8}$: 201° (C.); Kp: 203,8°; D^0: 1,4008; Ausdehnung: DOBRINER, *A.* **243**, 28.

2-Jod-heptan $C_7H_{15}I = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CHI\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 2-Bromheptan mit Alkohol und KI (VENABLE, *B.* **13**, 1650). Aus Methylpentylcarbinol mit Jod und Phosphor (HENRY, DE WAEL, *C.* **1909** I, 1854; *R.* **28**, 447). — Flüssig. Kp_{50}: 98° (V.); Kp_{45-50}: 100°; D^{20}: 1,304; n_D: 1,48262 (H., DE W.). Zerfällt beim Sieden unter gewöhnlichem Druck in HI und Heptylen (V.).

4-Jod-heptan $C_7H_{15}I = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2CHI$. *B.* Aus Dipropylcarbinol mit HI (FRIEDEL, *J.* **1869**, 514). — Kp: 185°.

1.7-Dijod-heptan $C_7H_{14}I_2 = CH_2I\cdot[CH_2]_5\cdot CH_2I$. *B.* Aus 1.7-Diäthoxyheptan und HI bei 100° (DIONNEAU, *C. r.* **142**, 92). — Farblose Krystalle. F: gegen 0°. Kp_{20}: 178°. D_4^0: 1,943.

1.4.7-Trijod-heptan $C_7H_{13}I_3 = (CH_2I\cdot CH_2\cdot CH_2)_2CHI$. *B.* Aus 1.7-Dimethoxyheptanol-(4) und HI (HAMONET, *C. r.* **141**, 1245). — Schwach gefärbte, dickliche Flüssigkeit. Siedet im Vakuum nicht unzersetzt. D^{18}: 2,343.

1-Nitro-heptan $C_7H_{15}O_2N = C_6H_{13}\cdot CH_2\cdot NO_2$. *B.* Aus n-Heptan durch Kochen mit rauchender Salpetersäure oder Salpeter-Schwefelsäure (WORSTALL, *Am.* **20**, 210; **21**, 223). — Hellgelbes Öl. Kp: 193—195°. D^{17}: 0,9476. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in

Alkohol und Äther. Gibt die Nitrolsäurereaktion. Wird durch Eisenfeile und Essigsäure zu Heptylamin reduziert. — $Na \cdot C_7H_{14}O_2N$. Hellgelb, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

1-Nitro-heptan-sulfonsäure-(x) $C_7H_{15}O_5NS = NO_2 \cdot C_7H_{14} \cdot SO_3H$. *B.* Bei der Einw. von kalter rauchender Schwefelsäure auf 1-Nitro-heptan (WORSTALL, *Am.* **22**, 166). — $Ba(C_7H_{14}O_5NS)_2$. Gelbrote Platten; ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol.

2-Nitro-heptan $C_7H_{15}O_2N = C_5H_{11} \cdot CH(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Bei 5—9-stdg. Erhitzen auf 130° von Heptan mit Salpetersäure (D: 1,075) (KONOWALOW, Ж. **25**, 481; vgl. BEILSTEIN, KURBATOW, *B.* **13**, 2029). — Flüssig. Kp: 194—198° (nicht ganz unzersetzt). D^0: 0,9466 (K.). Löslich in konz. warmer Kalilauge. Brechungsindex: KONOWALOW, Ж. **27**, 418.

1-Brom-1-nitro-heptan $C_7H_{14}O_2NBr = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CHBr \cdot NO_2$. *B.* Aus 1-Nitroheptannatrium und Bromwasser (WORSTALL, *Am.* **21**, 224). — Fast farbloses Öl von durchdringendem, beißendem Geruch.

2-Brom-2-nitro-heptan $C_7H_{14}O_2NBr = C_5H_{11} \cdot CBr(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitroheptan, gelöst in Kalilauge, und Brom (KONOWALOW, Ж. **25**, 483). — Flüssig. D^0: 1,3363. Brechungskoeffizient: KONOWALOW, Ж. **27**, 419.

4-Nitroso-4-nitro-heptan, symm. Diäthyl-[propylpseudonitrol] $C_7H_{14}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C(NO)(NO_2) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 15 g Butyronoxim, gelöst in 250 g Äther, und 8,02 g NO_2 unter Kühlung und bei Lichtabschluß (BORN, *B.* **29**, 96). — Rhomboeder. F: 72—73° (Zersetzung). Schwer löslich in Äther. Mit CrO_3 und Eisessig entstehen 4.4-Dinitroheptan und Butyron. Beim Behandeln mit Hydroxylamin entsteht Butyronoxim.

1.1-Dinitro-heptan $C_7H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(NO_2)_2$. *B.* Aus n-Heptan durch Kochen mit Salpetersäure oder Salpeter-Schwefelsäure (WORSTALL, *Am.* **20**, 211; **21**, 226). — Hellgelbes Öl. Nicht ohne Zersetzung destillierbar. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Färbt sich mit Alkalien tief rot. Gibt mit Zinn und Salzsäure Hydroxylamin und Ammoniak. — $Na \cdot C_7H_{13}O_4N_2$. Gelbes Pulver, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther.

4.4-Dinitro-heptan $C_7H_{14}O_4N_2 = C_3H_7 \cdot C(NO_2)_2 \cdot C_3H_7$. *B.* Entsteht neben Butyron aus symm. Diäthyl-[propylpseudonitrol] mit CrO_3 und Eisessig (BORN, *B.* **29**, 97). — Öl. Kp: 220—221°.

1-Brom-1.1-dinitro-heptan $C_7H_{13}O_4N_2Br = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CBr(NO_2)_2$. *B.* Aus 1.1-Dinitroheptannatrium und Bromwasser (WORSTALL, *Am.* **21**, 227). — Hellgelbes, schweres Öl von durchdringendem Geruch.

2. ***2-Methyl-hexan, Isoheptan, Äthylisoamyl*** $C_7H_{16} = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *V.* Im amerikanischen Petroleum (FRANCIS, YOUNG, *Soc.* **73**, 906, 922; vgl. WARREN, *Z.* **1865**, 668; SCHORLEMMER, *A.* **136**, 268; **166**, 172). Vorkommen in verschiedenen Petroleumsorten s. ENGLER, v. HÖFER, Das Erdöl, Bd. I [Leipzig 1913], S. 244. — *B.* (der reinen Verbindung). Durch Behandeln von Methylisoamylcarbinjodid $CH_3 \cdot CHI \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ mit Zink und Salzsäure (PURDIE, *Soc.* **39**, 467). Durch elektrolytische Reduktion des Isoamyl-methylketons in wäßr. alkoh. Schwefelsäure mit Cd-Kathode bei 58—60° (TAFEL, *B.* **42**, 3146). — Kp: 89,9—90,4°; D_4^0: 0,70670 (F., Y.). Kp_{745}: 89,5° (PURDIE). Kp_{748}: 89,3—89,4° (korr.) (TAFEL). Viscosität: THORPE, RODGER, *Transact. Royal Soc. A* **185**, 458; vgl. BRILLOUIN, *A. ch.* [8] **18**, 204.

Aus Äthyljodid und „Isoamyljodid" (aus Fuselöl) und ebenso aus den zugehörigen Bromiden wurden von WURTZ (*A. ch.* [3] **44**, 275) bezw. GRIMSHAW (*A.* **166**, 163) entsprechende Kohlenwasserstoff*gemische* gewonnen und als Isoheptan beschrieben. Derartige Gemische sind auch zu physikalischen (vgl. THORPE, *Soc.* **37**, 216) und chemischen Untersuchungen benutzt worden; so wurden durch Einw. von Chlor die *Verbindungen* (bezw. Gemische) $C_7H_{15}Cl$ (Kp: 140—150°) (GRIMSHAW; vgl. SCHORLEMMER, *A.* **136**, 259) und $C_7H_{14}Cl_2$ (Kp: ca. 190°) (SCHORLEMMER, *A.* **129**, 245) erhalten.

2-Chlor-2-methylhexan $C_7H_{15}Cl = (CH_3)_2CCl \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus Dimethylbutylcarbinol und Acetylchlorid (MUSET, *C.* **1907** I, 1313) oder konz. Chlorwasserstoffsäure (HENRY, DE WAEL, *C.* **1909** I, 1854; *R.* **28**, 448). — Kp: 130—135° (M.), ca. 135° (unter geringer Zers.) (H., DE W.).

5-Chlor-2-methylhexan $C_7H_{15}Cl = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$. *B.* Aus Methylisoamylcarbinol und HCl (ROHN, *A.* **190**, 312). — Kp: 135—137°.

x-Brom-2-methylhexan $C_7H_{15}Br$. *B.* Durch Bromierung der Isoheptan enthaltenden Fraktion aus amerikanischem Petroleum (FRANCIS, YOUNG, *Soc.* **73**, 921). — Kp_{70}: 83—84° D_4^0: 1,1667.

1-Jod-2-methylhexan $C_7H_{15}I = CH_2I \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-hexanol-(1) mit Phosphor und Jod (ZELINSKI, PRZEWALSKI, *C.* **1908 II**, 1854). — Kp_{19}: 78—79°. D_4^{17}: 1,3707; D_4^{21}: 1,3663. n_α^{21}: 1,4891.

5-Jod-2-methylhexan $C_7H_{15}I = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHI \cdot CH_3$. *B.* Aus Methylisoamylcarbinol und Jodphosphor (ROHN, *A.* **190**, 313). — Siedet nicht unzersetzt bei 165—175°.

x-Trinitro-2-methylhexan $C_7H_{13}O_6N_3 = C_7H_{13}(NO_2)_3$. *B.* Aus Isoheptan durch rauchende Salpetersäure (FRANCIS, YOUNG, *Soc.* **73**, 931). — Tafeln (aus Wasser, Alkohol und Äther). F: 194° (Zers.).

3. ***3-Methyl-hexan, Methyl-äthyl-propyl-methan*** $C_7H_{16} = C_3H_7 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. Rechtsdrehende (d-)Form. *B.* Aus d-Amyljodid, Äthyljodid und Na, neben wenig Diamyl (MARCKWALD, *B.* **37**, 1046). — Kp: 90—92°; D_4^{20}: 0,6865; $[\alpha]_D^{20}$: +9,5°.

Durch Einw. von Na auf Äthyljodid und aktive Amyljodid-Präparate aus Fuselöl wurden bereits von JUST (*A.* **220**, 154; WELT, *Bl.* [3] **11**, 1182; *A. ch.* [7] **6**, 121; vgl. auch GUYE, *Bl.* [3] **25**, 550) Kohlenwasserstoffgemische gewonnen, die je nach dem Ausgangsmaterial mehr oder weniger 3-Methylhexan enthielten. Für 92%iges Material ist D^{15}: 0,6924; D^{85}: 0,6291 (CHARDIN, SIKORSKY, *C.* **1908 I**, 2143).

2.3- oder 3.4-Dibrom-3-methylhexan $C_7H_{14}Br_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CBr(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ oder $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CBr(CH_3) \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem entsprechenden Kohlenwasserstoff C_7H_{14} und Brom (SOKOLOW, *J. pr.* [2] **39**, 435). — D^0: 1,5691; D_0^{20}: 1,5456.

4. ***3-Äthyl-pentan, Triäthylmethan*** $C_7H_{16} = CH(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Orthoameisensäureester mit Zinkäthyl und Natrium (LADENBURG, *B.* **5**, 752). — Flüssig. Siedet bei 95—98°; spez. Gew.: 0,689 bei 27°. — Triäthylmethan, mit Salpetersäure (D: 1,075) bei 120° nitriert, gibt 57% der tertiären und 43% der sekundären Nitroverbindung mit einer Beimengung der primären (KONOWALOW, *C.* **1900 I**, 975).

1.3-Dibrom-3-äthylpentan $C_7H_{14}Br_2 = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CBr(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Anlagerung von HBr (in 45%iger essigsaurer Lösung) an 3-Äthylpentadien-(1.2) [neben $CH_2Br \cdot CH:C(C_2H_5)_2$] (IPATIEW, *J. pr.* [2] **59**, 528). — Kp_{16}: 109—110°. D_0^0: 1,5799. — Mit alkoholischem Kali entsteht 3-Äthylpentadien-(1.2) und gem.-Diäthylallyl-äthyl-äther. Mit Natrium-Acetessigester entsteht Diäthylallyl-acetessigester $(C_2H_5)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (SSOLONINA, *C.* **1905 I**, 342).

2.3-Dibrom-3-äthylpentan $C_7H_{14}Br_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CBr(C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht neben $C_7H_{15}Br$ und $C_7H_{13}Br_3$ beim Erwärmen von 44 g Triäthylcarbinol mit 62 g Brom auf 40° bis 45° (IPATIEW, Ж. **27**, 373). — Flüssig. Kp_{20}: 106—109°. D^0: 1,5899. D^{19}: 1,5671.

3-Nitro-3-äthylpentan $C_7H_{15}O_2N = (C_2H_5)_3C(NO_2)$. *B.* Aus $CCl_3(NO_2)$ und $Zn(C_2H_5)_2$ (BEWAD, *J. pr.* [2] **48**, 377). — Flüssig. Kp: 185—190°. D^0: 0,9549.

2.2-Dinitro-3-äthylpentan $C_7H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot C(NO_2)_2 \cdot CH(C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Oxydation von asymm. Diäthyl-[propylpseudonitrol] mit CrO_3 und Eisessig (BORN, *B.* **29**, 100). — Hellgelbes Öl. Riecht stark nach Campher. Kp_{722}: 211—219°.

5. ***2.2-Dimethyl-pentan, Trimethyl-propyl-methan*** $C_7H_{16} = (CH_3)_3C \cdot C_3H_7$. *V.* In der Fraktion 78—80° der kaukasischen Naphtha (MARKOWNIKOW, *B.* **33**, 1906). — *B.* 243 g tert.-Butyljodid werden zu 100 g gut abgekühltem Zinkdipropyl getropft und das Reaktionsprodukt nach 24 Stdn. mit Eis zersetzt; der Kohlenwasserstoff wird zur Reinigung erst unter Abkühlung, dann bei gewöhnlicher Temp. mit Salpeter-Schwefelsäure behandelt (M.). — Flüssig. Kp_{743}: 78°; D_0^0: 0,6910; D_0^{20}: 0,6743. — Wird von Salpetersäure (D: 1,235) bei 110—115° in $(CH_3)_3C \cdot CH(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ übergeführt.

3-Nitro-2.2-dimethylpentan $C_7H_{15}O_2N = (CH_3)_3C \cdot CH(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch 27-stündiges Erhitzen des Trimethyl-propyl-methans mit Salpetersäure (D: 1,235) auf 110° bis 115° (MARKOWNIKOW, *B.* **33**, 1906). — Flüssig. Kp_{40}: 89—90°; D_0^0: 0,9520; D_0^{20}: 0,9401. — Gibt eine lichtblaue Pseudonitrolreaktion. Ist durch Umwandlung in die Isonitroverbindung und darauf folgende Reduktion in Äthyl-tert.-butylketon überführbar.

6. ***2.3-Dimethyl-pentan, Methyl-äthyl-isopropyl-methan*** $C_7H_{16} = (CH_3)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$.

3-Chlor-2.3-dimethylpentan, Methyläthylisopropylcarbinchlorid $C_7H_{15}Cl = (CH_3)_2CH \cdot CCl(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methyläthylisopropylcarbinol (aus α-Brombutyrylbromid und

Zinkdimethyl) und HCl (KASCHIRSKY, Ж. 13, 90; vgl. *B.* 11, 985). — Bleibt bei —15° flüssig. Kp: 135—138° bei 757 mm. Spez. Gew.: 0,899 bei 0°, 0,884 bei 22°.

3-Jod-2.3-dimethylpentan $C_7H_{15}I = (CH_3)_2CH \cdot CI(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methyläthylisopropylcarbinol und HI (KASCHIRSKY, Ж. 13, 90; vgl. *B.* 11, 985). — Bleibt bei —15° flüssig. Siedet unter starker Zersetzung bei 145—147°. Spez. Gew.: 1,391 bei 0°, 1,373 bei 20°.

7. ***2.4-Dimethyl-pentan, symm. Tetramethyl-propan, Diisopropyl-methan*** $C_7H_{16} = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *V.* In der kaukasischen Naphtha (CHONIN, *C.* 1909 II, 587). — *B.* Beim 7-stündigen Erhitzen von Dimethyl-isobutyl-methyljodid $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CI(CH_3)_2$ mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,9) auf 220—230° (CHONIN, *C.* 1905 II, 813; 1909 II, 587). Je 7 ccm Dimethylisobutylcarbinol werden mit 30 ccm Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und 1 g rotem Phosphor im Rohr 11 Stdn. auf 200° erhitzt (KONOWALOW, *C.* 1906 I, 330). — Kp_{764}: 83—84°; D_0^0: 0,6971; D_0^{20}: 0,6805; n_D^{20}: 1,3825 (CH.) Kp_{748}: 83° bis 84°; D_0^0: 0,7022; D_0^{20}: 0,6879; n_D^{20}: 1,38477 (K.).

3.3-Dichlor-2.4-dimethylpentan, Diisopropyldichlormethan $C_7H_{14}Cl_2 = [(CH_3)_2CH]_2CCl_2$. *B.* Aus Isobutyron und PCl_5 (HENRY, *B.* 8, 400). — Zerfällt bei der Destillation in HCl und $C_7H_{13}Cl$. Gibt mit alkoholischem Kali C_7H_{12} (Kp: 78°).

x-Dibrom-2.4-dimethylpentan, 2.4-Dimethylpentadien-(1.3)-bis-hydrobromid $C_7H_{14}Br_2$. Flüssig. Kp_7: 83—84° (GRIGNARD, *C.* 1901 II, 624).

2-Jod-2.4-dimethylpentan $C_7H_{15}I = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CI(CH_3)_2$. *B.* Isobutyldimethylcarbinol wird mit HI gesättigt (CHONIN, *C.* 1905 II, 813; 1909 II, 587). — Kp_{756}: 140° bis 142°.

2-Nitro-2.4-dimethylpentan $C_7H_{15}O_2N = (CH_3)_2C(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Nitrieren des Diisopropylmethans durch Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,11) im Rohr auf 110—115° im Verlauf von 12—25 Stdn. (KONOWALOW, *C.* 1906 I, 737; CHONIN, *C.* 1909 II, 587). — Flüssigkeit von campherartigem Geruch. Kp_{742}: 181—182°; D_0^0: 0,9559; D_0^{20}: 0,9309; n_D^{20}: 1,4235 (K.).

3-Nitroso-3-nitro-2.4-dimethylpentan, symm. Tetramethyl-[propylpseudonitrol] $C_7H_{14}O_3N_2 = [(CH_3)_2CH]_2C(NO) \cdot NO_2$. *B.* Aus 1,5 g Diisopropylketoxim, gelöst in 25 g Äther, und 0,76 g NO_2 unter Kühlung und bei Lichtabschluß (BORN, *B.* 29, 99). — Nicht erstarrendes, blaues Öl. Zersetzt sich bei 54°. Mit CrO_3 und Eisessig entstehen 3.3-Dinitro-2.4-dimethylpentan und Isobutyron.

2.4-Dinitro-2.4-dimethylpentan $C_7H_{14}O_4N_2 = (CH_3)_2C(NO_2) \cdot CH_2 \cdot C(NO_2)(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen (12—25 Stdn.) des Diisopropylmethans mit Salpetersäure (D: 1,11) im Rohr auf 110—115°, neben anderen Produkten (KONOWALOW, *C.* 1906 I, 737). — Prismen. F: 81—82°. Leicht löslich in Äther und Petroläther.

3.3-Dinitro-2.4-dimethylpentan $C_7H_{14}O_4N_2 = (CH_3)_2CH \cdot C(NO_2)_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 4,2 g symm. Tetramethyl-[propylpseudonitrol], gelöst in Eisessig, und 2,15 g CrO_3 (BORN, *B.* 29, 99). — Kp_{717}: 203—207° (nicht ganz unzersetzt). Kp_{15}: 107—109°.

8. ***3.3-Dimethyl-pentan, Dimethyl-diäthyl-methan*** $C_7H_{16} = (CH_3)_2C(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Acetonchlorid $(CH_3)_2CCl_2$ und Zinkdiäthyl (FRIEDEL, LADENBURG, *A.* 142, 310). — Flüssig; siedet bei 86—87°; spez. Gew.: 0,7111 bei 0°.

9. ***2.2.3-Trimethyl-butan, Dimethyl-tert.-butyl-methan*** $C_7H_{16} = (CH_3)_3C \cdot CH(CH_3)_2$.

3-Chlor-2.2.3-trimethylbutan $C_7H_{15}Cl = (CH_3)_3C \cdot CCl(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Hydrat des Pentamethyläthanols und PCl_5 (BUTLEROW, *A.* 177, 183). Aus Pentamethyläthanol und rauchender Chlorwasserstoffsäure (HENRY, *C. r.* 142, 1024; *R.* 26, 104). — Kleine, campherartig riechende Krystalle. F: 136° (B.). F: 123°; Kp: 130° (ELTEKOW, Ж. 14, 384). F: ca. 130° (H.). — Liefert mit alkoholischem Kali Methylpseudobutyläthylen C_7H_{14}. Gibt mit Silbernitrat sofort einen Niederschlag von Chlorsilber.

3-Brom-2.2.3-trimethylbutan $C_7H_{15}Br = (CH_3)_3C \cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus Pentamethyläthanol und PBr_3 (KASCHIRSKY, Ж. 13, 87). Beim Einleiten von HBr-Gas in eine Lösung von Pentamethyläthanol-Hydrat in 94%igem Alkohol (HENRY, *C.* 1906 II, 748; *R.* 26, 112). — Weißes, leicht gelb werdendes Pulver mit Camphergeruch. F: 150° (K.), 143° (Zers.) (H.). Leicht löslich in Äther, weniger in Alkohol. Liefert mit $CH_3 \cdot MgBr$ etwas Hexamethyläthan (HENRY, *R.* 26, 111).

3-Jod-2.2.3-trimethylbutan $C_7H_{15}I = (CH_3)_3C \cdot CI(CH_3)_2$. *B.* Aus Pentamethyläthanol und HI (Butlerow, *A.* **177**, 184). Analog der entsprechenden Bromverbindung (s. o.) (Henry, *C.* **1906** II, 748; *R.* **26**, 112). — Campherähnliche Masse. Schmilzt unter starker Bräunung bei 140—142°. — Gibt mit alkoholischem Kali Heptylen.

10. *Heptane und bromierte Heptane von zweifelhafter Struktur bezw. Individualität.*

Ein Heptan C_7H_{16}, welches als 3-Methylhexan betrachtet wurde[1]), entsteht bei der elektrochemischen Reduktion von n-Propylacetessigester mittels Bleikathode in wäßr. alkoh. Schwefelsäure bei 55—60° (Tafel, Jürgens, *B.* **42**, 2555). — Petroleumartig riechende Flüssigkeit. Kp_{748}: 98—99°; D_4^{19}: 0,684; n_D^{19}: 1,3893. Molekularrefraktion, Dispersion: T., J.

Heptan C_7H_{16} aus Grosnyschem Benzin (Kp: 84—100°). — Kp: 90,5—91,5°. D^{15}: 0,7158 (Charitschkow, *C.* **1899** II, 474).

Tetrabromheptan $C_7H_{12}Br_4$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf Heptan (unreines Petroleumheptan) in Gegenwart von amalgamiertem Aluminium (neben einer oberhalb 250° schmelzenden isomeren (?) Verbindung) (Cohen, Dakin, *Soc.* **75**, 896). — Krystalle. F: 88—90°. Leicht löslich in Alkohol.

8. Kohlenwasserstoffe C_8H_{18}.

1. ***Octan, Normales Octan, n-Octan*** $C_8H_{18} = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. *V.* Im Petroleum (Bestandteil des käuflichen Ligroins). Über Vorkommen in verschiedenen Petroleumsorten s. Engler, v. Höfer, Das Erdöl, Bd. I [Leipzig 1913], S. 245. — *B.* Durch Überleiten von Octen-(1) in Gegenwart von überschüssigem Wasserstoff über frisch reduziertes Ni bei 150° (Sabatier, Senderens, *C. r.* **134**, 1129). Beim Glühen von Sebacinsäure $C_{10}H_{18}O_4$ mit Baryt (Riche, *A.* **117**, 265). Aus n-Butyljodid mit Natrium (Schorlemmer, *A.* **161**, 280). Aus dem Jodid $CH_3 \cdot CHI \cdot C_6H_{13}$ des Methylhexylcarbinols mit Zink und Salzsäure (Schorlemmer, *A.* **147**, 227; **152**, 152; **161**, 281). Aus prim.-n-Octyljodid mit Natriumamalgam (Zincke, *A.* **152**, 15). Aus 2-Hydrazino-octan durch Oxydation mit $K_3Fe(CN)_6$ in alkalischer Lösung (Kishner, *C.* **1900** I, 957).

Flüssig. F: —98,2° (Guttmann, *Am. Soc.* **29**, 347). $Kp_{760,8}$: 125,3—126,8° (Thorpe, *Soc.* **37**, 217); Kp_{760}: 125,8° (Young, *Soc.* **77**, 1145); Kp: 124° (korr.) (S., S.), 125° (K.) — D_4^t: 0,71939—0,00079204 t (Landolt, Jahn, *Ph. Ch.* **10**, 291). D_4^0: 0,71883 (Th.), 0,71847 (Y.), 0,71854 (Young, Fortey, *Soc.* **83**, 56); $D_4^{17,75}$: 0,70425 (Y.); D_0^0: 0,7188; D_0^{20}: 0,7036 (K.); $D^{20,4}$: 0,7019 (Eijkman, *C.* **1907** II, 1209). — Brechungsvermögen, Dispersion: Landolt, Jahn, *Ph. Ch.* **10**, 302. $n_\alpha^{20,6}$: 1,39599; $n_\beta^{20,6}$: 1,40292; $n_\gamma^{20,6}$: 1,40692 (Eijkman). — Dampfdrucke bei verschiedenen Temperaturen: Woringer, *Ph. Ch.* **34**, 257. — Oberflächenspannung und Binnendruck: Walden, *Ph. Ch.* **66**, 387; vgl. Traube, *Ann. d. Physik* [4] **22**, 540; *Ph. Ch.* **68**, 293. Viscosität: Thorpe, Rodger, *Transact. Royal Soc. A* **185**, 459; vgl. Brillouin, *A. ch.* [8] **18**, 204. — Verdampfungswärme, spezifische Wärme: Louguinine, *A. ch.* [7] **13**, 289; Verbrennungswärme: Subow, *C.* **1899** I, 586. Ausdehnung: Thorpe. Kritische Konstanten: Altschul, *Ph. Ch.* **11**, 590. Kritische Konstanten, Molekularvolumen: Young, *Soc.* **77**, 1145. — Molekulare magnetische Empfindlichkeit: Pascal, *Bl.* [4] **5**, 1069. Elektromagnetische Drehung: Schönrock, *Ph. Ch.* **11**, 785. Dielektrizitätskonstante: Landolt, Jahn, *Ph. Ch.* **10**, 297. — Gibt bei Erwärmung mit Salpetersäure (D: 1,42) am Rückflußkühler 1-Nitro- und 1.1-Dinitrooctan neben CO_2, Essigsäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure (Worstall, *Am.* **20**, 212; **21**, 214). Sulfonierung mit rauchender Schwefelsäure und mit Schwefelsäureanhydrid: Worstall, *Am.* **20**, 672, 673.

Ein Octan, das bei 120—130° siedet, erhielten Paternò, Peratoner (*B.* **22**, 467) neben anderen Produkten bei der Zers. der Verbindung $TiCl_4 \cdot 2Zn(C_2H_5)_2$ durch Wasser.

1-Fluor-octan $C_8H_{17}F = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_2F$. *B.* Aus trocknem AgF durch Octyljodid (Paternò, Spallino, *R. A. L.* [5] **16** II, 165; *G.* **37** II, 314). — Farblose Flüssigkeit mit Pilzgeruch. Kp: 130—134°. D^0: 0,798.

1-Chlor-octan, prim.-n-Octylchlorid $C_8H_{17}Cl = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Octanol-(1) durch Sättigen mit HCl-Gas und Erhitzen auf 120° (Zincke, *A.* **152**, 5) oder mit rauchender Chlorwasserstoffsäure im Rohr bei 100—110° (Bouveault, Blanc, *Bl.* [3] **31**,

1) Vgl. indessen *B.* **45**, 438, 443, 452 (erschienen nach dem für die 4. Auflage geltenden Literatur-Schlußtermin).

673). — Eigentümlich fettartig riechende Flüssigkeit. Kp: 179,5—180,5°; D^{16}: 0,8902 (Z.). Kp: 182,5—183,5° (korr.); D^{15}: 0,87857; D^{25}: 0,87192 (PERKIN, *J. pr.* [2] 31, 495). Kp_{15}: 78°; D_4^0: 0,892 (B., B.). Kp: 183,6—184,6° (korr.); $D^{4,4}$: 0,8838; $D^{99,4}$: 0,8431. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 69, 1237.

2-Chlor-octan $C_8H_{17}Cl = C_6H_{13}\cdot CHCl\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylhexylcarbinol und HCl oder PCl_5 (BOUIS, *A.* 92, 398; DACHAUER, *A.* 106, 270). — *Darst.*: MALBOT, *Bl.* [3] 3, 69. — Kp: 171—173° (korr.); spez. Gew.: 0,87075 bei 15°, 0,86385 bei 25° (PERKIN, *J. pr.* [2] 31, 495).

1.5-Dichlor-octan $C_8H_{16}Cl_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Man erwärmt Benzoylconiin mit PCl_5 auf dem Wasserbade und destilliert das erhaltene Amidchlorid $C_8H_{16}N\cdot CCl_2\cdot C_6H_5$ möglichst schnell, wobei es in Benzonitril und Dichlor-octan zerfällt (v. BRAUN, SCHMITZ, *B.* 39, 4366). — Schwach gefärbtes, in sehr verd. Zustand heuähnlich riechendes Öl. Kp_{16}: 105—107°.

1.7-Dichlor-octan $C_8H_{16}Cl_2 = CH_3\cdot CHCl\cdot [CH_2]_5\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Oktamethylendiamin und NOCl (SSOLONINA, *C.* 1899 I, 26).

1.8-Dichlor-octan, Oktamethylendichlorid $C_8H_{16}Cl_2 = CH_2Cl\cdot [CH_2]_6\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Octandiol-(1.8)-diphenyläther und HCl (SSOLONINA, *C.* 1899 I, 26). — Erstarrt in der Kältemischung zu einer blättrigen Masse. Kp: 240—242°.

2.2-Dichlor-octan $C_8H_{16}Cl_2 = C_6H_{13}\cdot CCl_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylhexylketon und PCl_5 (DACHAUER, *A.* 106, 271). — Kp: 190—200°.

1-Brom-octan, prim.-n-Octylbromid $C_8H_{17}Br = CH_3\cdot [CH_2]_6\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Normaloctylalkohol, Brom und Phosphor (ZINCKE, *A.* 152, 5). — Flüssig. Kp: 198—200°; D^{16}: 1,116 (Z.). Kp: 203—204° (korr.); D^{15}: 1,11798; D^{25}: 1,10993 (PERKIN, *J. pr.* [2] 31, 500). Kp: 200,3—202,3° (i. D.); D^{13}: 1,1178; $D^{99,4}$: 1,0732. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 69, 1237.

2-Brom-octan $C_8H_{17}Br = C_6H_{13}\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylhexylcarbinol und Bromphosphor (BOUIS, *A. ch.* [3] 44, 130). — *Darst.* Man sättigt wiederholt Methylhexylcarbinol bei 0° mit Bromwasserstoffgas und erhitzt das Gemenge einige Stunden lang auf 100° (ALBCHIN, Ж. 15, 175). — Kp: 191° (CHAPMAN, *J.* 1865, 514). Kp_{741}: 187,5—188,5°; D^{22}: 1,0989 (LACHOWICZ, *A.* 220, 185).

1.5-Dibrom-octan $C_8H_{16}Br_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot [CH_2]_3\cdot CH_2Br$. *B.* Man erwärmt Benzoylconiin schwach mit PBr_5 und destilliert das erhaltene Amidbromid $C_8H_{16}N\cdot CBr_2\cdot C_6H_5$ unter 11—20 mm Druck, wobei es in $C_6H_5\cdot CN$ und Dibromoctan zerfällt (v. BRAUN, SCHMITZ, *B.* 39, 4367). — Fast farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{11}: 123—129°.

1.8-Dibrom-octan, Oktamethylendibromid $C_8H_{16}Br_2 = CH_2Br\cdot [CH_2]_6\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Octandiol-(1.8)-diphenyläther und HBr (SSOLONINA, *C.* 1899 I, 26). — F: 15—16°. Kp_{20-25}: 150—161°; Kp: 270—272° (leichte Zersetzung).

x-Dibrom-octan $C_8H_{16}Br_2$ (vielleicht Gemisch von Isomeren). *B.* Aus Caprylen (aus Methyl-hexyl-carbinol) und Brom (RUBIEN, *A.* 142, 297). — Flüssigkeit. Leicht löslich in Äther, Benzol, schwer in Alkohol. Nicht unzersetzt destillierbar. Wird von alkoh. Kalilauge zersetzt unter Bildung von $C_8H_{15}Br$ und C_8H_{14}.

x-Tribrom-octan $C_8H_{15}Br_3$ (vielleicht Gemisch von Isomeren). *B.* Man behandelt x-Dibrom-octan (s. oben) mit alkoh. Kalilauge und läßt auf das entstandene Bromoctylen $C_8H_{15}Br$ Brom einwirken (RUBIEN, *A.* 142, 298). — Öl.

x-Tetrabrom-octan $C_8H_{14}Br_4$ (vielleicht Gemisch von Isomeren). *B.* Man behandelt x-Dibrom-octan (s. oben) mit alkoh. Kalilauge und läßt auf den entstandenen Kohlenwasserstoff C_8H_{14} Brom einwirken (RUBIEN, *A.* 142, 299). — Öl. Nicht unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in Äther, Benzol, schwer in Alkohol. Wird von alkoh. Kalilauge in eine Verbindung $C_8H_{11}Br$ übergeführt.

1.2.3.4.5.6.7.8-Oktabrom-octan $C_8H_{10}Br_8 = CH_2Br\cdot [CHBr]_6\cdot CH_2Br$. *B.* Aus 1-Bromoctan mit überschüssigem Brom und Eisendraht (HERZFELDER, *B.* 26, 2437; 27, 490).

1-Jod-octan, prim.-n-Octyljodid $C_8H_{17}I = CH_3\cdot [CH_2]_6\cdot CH_2I$. *B.* Aus Normaloctylalkohol und Jodphosphor (ZINCKE, *A.* 152, 2). — *Darst.* Aus Normaloctylalkohol und HI (MÖSLINGER, *A.* 185, 55). — Kp: 194° (i. D.) bei 330 mm; spez. Gew.: 1,34069 bei 15°, 1,33163 bei 25° (PERKIN, *J. pr.* [2] 31, 504). Kp: 99° bei 15 mm; spez. Gew.: 1,355 bei 0°/4°, 1,337 bei 16°/4° (KRAFFT, *B.* 19, 2222). Kp: 225,5°; spez. Gew.: 1,3533 bei 0°; Ausdehnung: DOBRINER, *A.* 243, 29. $D^{16,5}$: 1,3402; $D^{42,5}$: 1,2994. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 69, 1237.

2-Jod-octan $C_8H_{17}I = CH_3 \cdot CHI \cdot C_6H_{13}$. *B.* Aus Methylhexylcarbinol und Jodphosphor (BOUIS, *J.* 1855, 526). — Kp: 210°; spez. Gew.: 1,310 bei 16° (BOUIS). Siedet unter teilweiser Zersetzung in HI und C_8H_{16} bei etwa 190° (ALECHIN, Ж. 15, 174). — Liefert beim Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 125° Butan (KLUGE, *A.* 282, 227). Beim Erhitzen mit Mg entsteht sek.-Octylmagnesiumjodid $C_8H_{17} \cdot MgI$ (SPENCER, CREWDSON, *Soc.* 93, 1824). Bei kurzem Erhitzen mit Al entsteht ein Prod., das mit Wasser Octan liefert (SPENCER, WALLACE, *Soc.* 93, 1830).

x-Jod-octan $C_8H_{17}I$ (vielleicht Gemisch von Isomeren). *B.* Aus Caprylen C_8H_{16} und HI (CLERMONT, *Z.* 1868, 492). — Siedet bei 120° im Vakuum. Spez. Gew.: 1,33 bei 0°.

1.8-Dijod-octan $C_8H_{16}I_2 = CH_2I \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_2I$. *B.* Aus Octandiol-(1.8)-diphenyläther und rauchender Jodwasserstoffsäure im Rohr bei 135° (v. BRAUN, *B.* 42, 4545). — Kp_{13}: 179—180°. Färbt sich beim Stehen rötlich.

1-Nitro-octan $C_8H_{17}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_2 \cdot NO_2$. *B.* Entsteht neben Octylnitrit aus 1-Jodoctan und Silbernitrit (EICHLER, *B.* 12, 1883). Aus n-Octan durch Kochen mit Salpetersäure (D: 1,14) (WORSTALL, *Am.* 20, 213; 21, 228). — Hellgelbe Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp: 205—212° (E.), 206—210° (unter geringer Zersetzung) (W.). D^{22}: 0,9346 (W.). — $Na \cdot C_8H_{16}O_2N$. Gelbes Pulver, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

2-Nitro-octan $C_8H_{17}O_2N = C_6H_{13} \cdot CH(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von Octan mit Salpetersäure (D: 1,075) auf 130° (KONOWALOW, Ж. 25, 491; s. auch K., *C.* 1899 I, 1063). — Kp_{40}: 123—124°; Kp: 210—212° (Zers.). D^0: 0,93645. Brechungskoeffizient: K., Ж. 27, 418.

1-Brom-1-nitro-octan $C_8H_{16}O_2NBr = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CHBr \cdot NO_2$. *B.* Aus Nitrooctan-Natrium und Bromwasser (WORSTALL, *Am.* 21, 229). — Gelbes schweres Öl von durchdringendem Geruch.

2-Brom-2-nitro-octan $C_8H_{16}O_2NBr = C_6H_{13} \cdot CBr(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitrooctan, gelöst in Kalilauge, und Brom (KONOWALOW, Ж. 25, 493). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 133—138° unter 30—35 mm. D_0^{21}: 1,2608. Brechungskoeffizient: K., Ж. 27, 419.

2-Nitroso-2-nitro-octan, n-Amyl-[propylpseudonitrol] $C_8H_{16}O_3N_2 = CH_3 \cdot C(NO)(NO_2) \cdot CH_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus 0,7 g Methylhexylketoxim, gelöst in 15 g Äther, und 0,35 g NO_2 (BORN, *B.* 29, 101). — Nicht rein erhalten. Blaues Öl. Erstarrt im Kältegemisch. Zersetzt sich bei 53—55°.

1.1-Dinitro-octan $C_8H_{16}O_4N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(NO_2)_2$. *B.* Aus n-Octan durch Kochen mit Salpeter-Schwefelsäure (WORSTALL, *Am.* 20, 214; 21, 231). — Gelbes Öl. Leicht zersetzlich beim Erhitzen. D^{23}: 1,0638. Gibt mit Zinn und Salzsäure Hydroxylamin, Ammoniak und Octansäure. — $Na \cdot C_8H_{15}O_4N_2$. Rotes Pulver, löslich in Alkohol und Wasser.

2.2-Dinitro-octan $C_8H_{16}O_4N_2 = CH_3 \cdot C(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Bei der Oxydation von n-Amyl-[propylpseudonitrol] mit CrO_3 in Eisessig (BORN, *B.* 29, 102). — Bräunliches Öl. Siedet bei 220° unter teilweiser Zersetzung.

2. ***2-Methyl-heptan, Isooctan*** $C_8H_{18} = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Man behandelt 2-Methylheptanol-(6) oder 2-Methylheptanol-(4) mit Jod und rotem Phosphor und reduziert die entstandenen Jodide mit verkupfertem Zink und konz. Chlorwasserstoffsäure; zur Vervollständigung der Reduktion fügt man im Laufe der Reaktion noch Mg-Späne hinzu (CLARKE, *Am. Soc.* 31, 113, 115). Man behandelt 2-Methylheptanol-(6) mit Jod und rotem Phosphor, läßt auf das entstandene Jodid Mg in Äther einwirken und zersetzt die gebildete Organomagnesiumverbindung mit Wasser (C., *Am. Soc.* 31, 114). Aus n-Propyljodid, Isoamyljodid und Na (BUELENS, *C.* 1909 I, 832; *R.* 28, 118). — Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{761}: 116°; D_{15}^{15}: 0,7035; n_D^{25}: 1,3944 (CL.). Kp_{760}: 118°; D^{20}: 0,7134; n_D^{20}: 1,39807 (B.). Unlöslich in Wasser.

2-Chlor-2-methylheptan $C_8H_{17}Cl = (CH_3)_2CCl \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Dimethyl-n-amylcarbinol mit Acetylchlorid (MUSET, *C.* 1907 I, 1313). — Farblose, bewegliche, stark riechende Flüssigkeit. Siedet bei 140—150° unter teilweiser HCl-Abspaltung. D: < 1. Unlöslich in Wasser. Bei der Destillation über Kali entsteht Dimethylbutyläthylen.

4.5.6.7-Tetrabrom-2-methylheptan $C_8H_{14}Br_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. *B.* Aus 2-Methylheptadien-(4.6) und Brom (FOURNIER, *Bl.* [3] 15, 401). — Bleibt bei —15° flüssig.

3-Jod-2-methylheptan $C_8H_{17}I = (CH_3)_2CH \cdot CHI \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Isopropylbutylcarbinol mit rotem Phosphor und Jod (MUSET, *C.* 1907 I, 1313). — Siedet bei 160—175°. — Mit $Pb(OH)_2$ entsteht Dimethylamylcarbinol.

3. *3-Methyl-heptan, Methyl-äthyl-butyl-methan* $C_8H_{18} = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Aus „aktivem Amyljodid", Propyljodid und Natrium (WELT, *A. ch.* [7] 6, 121). — Nach diesem Verfahren wurde bisher ein Präparat (Kp: 110—120°; D^{16}: 0,7075; D^{84}: 0,680) erhalten, das $[\alpha]_D^{16}$: +6,28° (WELT; vgl. GUYE, *Bl.* [3] 25, 550) zeigte.

b) Inaktive Form. *B.* Das aus 3-Methyl-heptanol-(3) durch Einw. von Jod und rotem Phosphor erhaltene Jodid reduziert man mit fein verteiltem verkupferten Zink und konz. Chlorwasserstoffsäure; zur Vervollständigung der Reduktion fügt man im Laufe der Reaktion etwas Magnesiumspäne zu (CLARKE, *Am. Soc.* 31, 560). — Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von mildem, aber sehr charakteristischem Geruch. Kp_{760}: 117,6°. D_4^{20}: 0,7167. n_D^{20}: 1,4022.

4. *4-Methyl-heptan, Methyl-dipropyl-methan* $C_8H_{18} = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methyl-heptanol-(2) durch Einw. von HI bei 100° und Reduktion des entstandenen Jodids mit granuliertem Zn und konz. Chlorwasserstoffsäure in methylalkoh. Lösung (CLARKE, *B.* 40, 354; *Am.* 39, 95). — Kp_{760}: 118°. D^{15}: 0,7217. n_D^{20}: 1,3978.

3.4-Dibrom-4-methylheptan $C_8H_{16}Br_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CBr(CH_3) \cdot C_3H_7$. *B.* Aus 4-Methyl-hepten-(3) und Brom (SOKOLOW, *J. pr.* [2] 39, 445).

5. *3-Äthyl-hexan, Diäthyl-propyl-methan* $C_8H_{18} = (C_2H_5)_2CH \cdot C_3H_7$.

3-Chlor-3-äthylhexan $C_8H_{17}Cl = (C_2H_5)_2CCl \cdot C_3H_7$. *B.* Aus Diäthyl-propyl-carbinol und PCl_5 (BUTLEROW, *Bl.* [2] 5, 23). — Flüssig. Leichter als Wasser. Siedet gegen 155° unter Zers.

2.3-Dibrom-3-äthylhexan $C_8H_{16}Br_2 = C_3H_7 \cdot CBr(C_2H_5) \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Äthyl-hexen-(2) und Brom (SOKOLOW, *J. pr.* [2] 39, 443).

6. *2.4-Dimethyl-hexan, Methyl-äthyl-isobutyl-methan* $C_8H_{18} = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man behandelt 2.4-Dimethyl-hexanol-(4) mit Jod und rotem Phosphor und reduziert das entstandene Jodid mit Zn und konz. Chlorwasserstoffsäure; zur Vervollständigung der Reduktion fügt man im Laufe der Reaktion noch Mg-Späne hinzu (CLARKE, *Am. Soc.* 30, 1147). Entsteht in gleicher Weise aus 2.4-Dimethyl-hexanol-(2) (CLARKE, *Am. Soc.* 30, 1151). — Geruchlose, leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp_{765}: 109,8° bis 110°. D_{25}^{25}: 0,7083. n_D^{25}: 1,3986.

7. *2.5-Dimethyl-hexan, Diisobutyl* $C_8H_{18} = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *V.* Über Vorkommen in manchen Petroleumsorten vgl. ENGLER, v. HÖFER, Das Erdöl, Bd. I [Leipzig 1913], S. 245. — *B.* Durch Einw. von Natrium auf Isobutyljodid (WURTZ, *A.* 96, 365) in Äther (YOUNG, FORTEY, *Soc.* 77, 1126), auch auf Isobutylbromid (vgl. CARLETON-WILLIAMS, *B.* 10, 908). Aus Isoamyljodid (aus Fuselöl!) und Isopropyljodid mit Natrium (SCHORLEMMER, *A.* 144, 188). Durch Elektrolyse von isovaleriansaurem Kalium (KOLBE, *A.* 69, 261; YOUNG, FORTEY). Durch Reduktion des aus 2.5-Dimethyl-hexanol-(2) mittels Jods und roten Phosphors erhältlichen Jodids mit fein granuliertem verkupfertem Zink und konz. Chlorwasserstoffsäure; zur Vervollständigung der Reduktion fügt man im Laufe der Reaktion Mg-Späne hinzu (CLARKE, *Am. Soc.* 31, 589). — Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem, ziemlich süßlichem Geruch. Kp: 108,5° (KOPP, *A.* 95, 336); $Kp_{749,3}$: 108,2—108,7° (korr.) (THORPE, *Soc.* 37, 219); $Kp_{731,4}$: 107,8—107,9° (R. SCHIFF, *A.* 220, 88); Kp_{760}: 109,2° (Y., F.), 108,3—108,5° (CL.). — D^0: 0,7135 (KOPP), 0,7068 (WILLIAMS, *Soc.* 35, 125); D_{25}^{25}: 0,6993 (CL.); D_4^0: 0,71110 (TH.), 0,71021 (Y., F.). $D_4^{11,0}$: 0,69996 (Y., F.); $D_4^{12,1}$: 0,7001; $D_4^{109,4}$: 0,61665 (R. S.). — n_D^{25}: 1,3935 (CL.). Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* 66, 387. Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: R. SCHIFF, *A.* 223, 104. Ausdehnung: THORPE. Kritische Temp.: PAWLEWSKI, *B.* 16, 2634. Kritische Konstanten, Molekularvolumen: YOUNG, FORTEY. — Gibt mit Chromsäure CO_2 und Essigsäure. Beim Erhitzen mit Salpetersäure entstehen primäres, sekundäres, tertiäres Nitrodiisobutyl, ditertiäres Dinitrodiisobutyl und andere, nicht isolierte Nitroverbindungen (M. KONOWALOW, *B.* 28, 1853; *C.* 1906 II, 312; vgl. auch MARKOWNIKOW, *J. pr.* [2] 59, 564; FRANCIS, YOUNG, *Soc.* 73, 932). Beim Chlorieren von Diisobutyl entstehen ein primäres und ein sekundäres Chlorid $C_8H_{17}Cl$ (CARLETON-WILLIAMS, *B.* 10, 908; vgl. auch SCHORLEMMER, *A.* 144, 190).

2.5-Dichlor-2.5-dimethylhexan, Diisocrotyl-bis-hydrochlorid $C_8H_{16}Cl_2 = (CH_3)_2CCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CCl(CH_3)_2$. *B.* Aus 2.5-Dimethyl-hexadien-(2.4) (Diisocrotyl) durch Einw. von HCl in zugeschmolzener Röhre (POGORZELSKI, *C.* **1899** I, 773). Aus 2.2.5.5-Tetramethyl-tetrahydrofuran und trocknem Chlorwasserstoff (P.). Aus $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)_2$ oder Tetramethyl-tetramethylenoxyd und rauchender Chlorwasserstoffsäure (HENRY, *C. r.* **143**, 497). — Blättchen oder Nadeln. F: 64° (P.), 66—67° (H.). Siedet bei 190° unter HCl-Entwicklung (H.). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol (P.).

2.5-Dibrom-2.5-dimethylhexan, Diisocrotyl-bis-hydrobromid $C_8H_{16}Br_2 = (CH_3)_2CBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus 2.5-Dimethylhexadien-(2.4) (Diisocrotyl) durch Einw. von HBr (POGORZELSKI, *C.* **1899** I, 773). Aus 2.5-Dimethylhexadien-(1.5) und HBr in Eisessig (HARRIES, TÜRK, *A.* **343**, 366). Aus der Eisessig-Lösung von 2.5-Dimethylhexandiol-(2.5) mit Eisessig-Bromwasserstoff (ZELINSKY, *B.* **35**, 2139; H., T.). Aus 2.5-Dimethylhexandiol-(2.5)-dimethyläther und HBr (ISTOMIN, *C.* **1905** I, 429). — Prismen (aus Petroläther) (Z.). F: 68,5—69° (P.), 71—72° (Z.), 71° (H., T.). Verwittert an der Luft unter Bromwasserstoff-Entwicklung (H., T.). Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit siedendem Pyridin das 2.5-Dimethylhexadien-(1.5), neben einem bei —5° schmelzenden Kohlenwasserstoff C_8H_{14} (H., T.). Liefert mit alkoh. Ammoniak bei 150° Diisocrotyl und nur wenig *a.a'*-Tetramethyl-pyrrolidin (?) (PAULY, HÜLTENSCHMIDT, *B.* **36**, 3357 Anm.).

2-Nitroso-2.5-dimethylhexan $C_8H_{17}ON = (CH_3)_2C(NO)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2$. *B.* Man löst 5 g 2-Nitro-2.5-dimethylhexan in 50 ccm Äther, reduziert mit Aluminium-Amalgam und Wasser zum Hydroxylaminderivat und oxydiert das in verdünnter Schwefelsäure aufgenommene Rohprodukt mit $K_2Cr_2O_7$ (PILOTY, RUFF, *B.* **31**, 457). — Derbe, prismatische, weiße Blättchen, die bei 54° zu einer tiefblauen Flüssigkeit schmelzen. Verdampft bei höherer Temperatur unzersetzt und ist mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Äther, Benzol, ziemlich leicht in Alkohol, fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Säuren und Alkalien. Riecht eigentümlich, doch nicht unangenehm und wirkt nur im Dampfzustand auf die Schleimhäute ein. Löst sich in Eisessig und Benzol bei gewöhnlicher Temperatur mit blauer Farbe; die unter guter Kühlung bereiteten Lösungen bleiben aber einige Minuten farblos. Die farblose Benzollösung enthält ihrem Gefrierpunkt zufolge den dimolekularen, die blaue Lösung den monomolekularen Körper (PILOTY, *B.* **31**, 456).

1-Nitro-2.5-dimethylhexan, prim.-Nitrodiisobutyl $C_8H_{17}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot NO_2$. *B.* Aus Diisobutyl und Salpetersäure (D: 1,41—1,38) (KONOWALOW, *C.* **1906** II, 312). — Kp_{20}: 100—105°.

2-Nitro-2.5-dimethylhexan, tert.-Nitrodiisobutyl $C_8H_{17}O_2N = (CH_3)_2C(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben anderen Nitrierungsprodukten durch Nitrieren von Diisobutyl (KONOWALOW, *B.* **28**, 1853; *C.* **1906** II, 312). — Erstarrt im Kältegemisch aus CO_2 und Äther. F: —18° bis —19°. Kp_{755}: 201—202°; Kp_{13}: 113°. D_0^0: 0,9396; D_0^{20}: 0,9205. n_D^{20}: 1,43156. Löslich in Alkalien. Reagiert in Benzol mit Na unter Bildung eines charakteristischen Na-haltigen Produkts. Bei der Reduktion entsteht Diisobutylamin und eine Verbindung vom F: 125—126°.

3-Nitro-2.5-dimethylhexan, sek.-Nitrodiisobutyl $C_8H_{17}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben wenig des primären Nitroderivats aus Diisobutyl und Salpetersäure (D: 1,075) bei 120—125° (KONOWALOW, *C.* **1906** II, 312). — Die alkalische Lösung gibt mit Brom das 3-Brom-3-nitro-2.5-dimethylhexan.

3-Brom-3-nitro-2.5-dimethylhexan $C_8H_{16}O_2NBr = (CH_3)_2CH\cdot CBr(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Brom auf die alkal. Lösung von 3-Nitro-2.5-dimethylhexan (KONOWALOW, *C.* **1906** II, 312). — D_0^0: 1,3211; D_0^{20}: 1,3033. n_D^{20}: 1,4785. Unlöslich in Alkalien.

2.5-Dinitro-2.5-dimethylhexan, ditertiäres Dinitrodiisobutyl $C_8H_{16}O_4N_2 = (CH_3)_2C(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(NO_2)(CH_3)_2$. *B.* Aus tert.-Nitrodiisobutyl und Salpetersäure (D: 1,075) bei 120—125° (KONOWALOW, *B.* **28**, 1854). Entsteht bei 30—35-stündiger Einw. von Salpetersäure (D: 1,075) auf Diisobutyl neben anderen Nitroverbindungen (KONOWALOW, *C.* **1906** II, 312). — Krystalle (aus Benzol). F: 124—125°. Schwer löslich in Petroläther, Äther, leicht in Benzol, Alkohol, heißem Eisessig. Unlöslich in Alkalien. — Bei der Reduktion mit Zink + Essigsäure entsteht das entsprechende Diamin.

x-Trinitro-2.5-dimethylhexan, x-Trinitro-diisobutyl $C_8H_{15}O_6N_3 = C_8H_{15}(NO_2)_3$. *B.* Aus Diisobutyl durch rauchende Salpetersäure (FRANCIS, YOUNG, *Soc.* **73**, 932). — Große, farblose Tafeln (aus Benzol und Petroleumäther). F: 91°.

8. ***3.4-Dimethyl-hexan, Di-sek.-butyl*** $C_8H_{18} = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus sek.-Butylbromid mit Na in äther. Lösung; die zunächst entstehende blaue

Verbindung wird beim Erhitzen farblos, und es destilliert Di-sek.-butyl über, welches durch nascierenden Wasserstoff von den letzten Spuren Halogen befreit werden kann (NORRIS, GREEN, *Am.* **26**, 313). — Flüssigkeit von starkem, dem des Petroläthers ähnlichem Geruch. Kp_{760}: 116—116,2° (korr.); D_4^{25}: 0,7165; $n_D^{25,20}$: 1,4038 (WENDELL, *Am.* **26**, 318). — Beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure auf 100° entsteht eine tertiäre Nitroverbindung (N., G.).

3.4-Dinitro-3.4-dimethylhexan $C_8H_{16}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot C(CH_3)(NO_2) \cdot C(CH_3)(NO_2) \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 2 Monate langem Stehen von 2-Brom-2-nitrobutan mit molekularem Ag und absol. Äther (BEWAD, *B.* **39**, 1236; BEWAD, PIRINSKI, *C.* **1907** I, 231). — Vierseitige Platten. F: 79—80°. Verflüchtigt sich bei gewöhnlicher Temperatur; sublimiert bereits bei 40° in Nadeln. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Aceton, Benzol, Toluol, Xylol, CS_2, Essigester, Methylalkohol und Alkohol, schwer in Ligroin und Petroläther; unlöslich in Wasser. — Wird durch Zinn und HCl zu 3.4-Diamino-3.4-dimethylhexan reduziert.

9. ***3-Methoäthyl-pentan, Diäthyl-isopropyl-methan*** $C_8H_{18} = (CH_3)_2CH \cdot CH(C_2H_5)_2$. *B.* Aus den Alkoholen $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH(C_2H_5)_2$ oder $(CH_3)_2CH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ durch Einw. von Jod und rotem Phosphor und Reduktion der entstandenen Jodide mit Zink und Salzsäure (CLARKE, *Am.* **39**, 575, 578). — Flüssig. Kp_{760}: 114°. D^{15}: 0,7084. n_D^{15}: 1,3996.

3-Chlor-3-methoäthylpentan, Diäthylisopropylcarbinchlorid $C_8H_{17}Cl = (CH_3)_2CH \cdot C(C_2H_5)_2Cl$. *B.* Aus Diäthylisopropylcarbinol und PCl_5 (GRIGOROWITSCH, PAWLOW, Ж. **23**, 169). — Siedet (unter Zersetzung) bei 150—155°.

3.3¹-Dibrom-3-methoäthylpentan, ***a.a-Dimethyl-a'.a'-diäthyl-äthylendibromid*** $C_8H_{16}Br_2 = (CH_3)_2CBr \cdot CBr(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Dimethyldiäthyläthylen und Brom (GRIGOROWITSCH, PAWLOW, Ж. **23**, 172). — Flüssig. Spez. Gew.: 0,7535 bei 0°, 0,7385 bei 20°.

3-Jod-3-methoäthylpentan, Diäthyl-isopropyl-carbinjodid $C_8H_{17}I = (CH_3)_2CH \cdot C(C_2H_5)_2I$. *B.* Beim Einleiten von HI in Diäthylisopropylcarbinol (GRIGOROWITSCH, PAWLOW, Ж. **23**, 170). — Bleibt bei —21° flüssig.

10. ***2.2.4-Trimethyl-pentan, Isopropyl-tert.-butyl-methan*** $C_8H_{18} = (CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$.

4-Chlor-2.2.4-trimethylpentan, Diisobutylen-hydrochlorid $C_8H_{17}Cl = (CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot CCl(CH_3)_2$. *B.* Bei 6-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade von Diisobutylen C_8H_{16} mit bei —20° gesättigter Chlorwasserstoffsäure (KONDAKOW, Ж. **28**, 790; *J. pr.* [2] **54**, 449; vgl. BUTLEROW, *A.* **189**, 51). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 145—150°; D^0: 0,890 (B.). Kp_{13}: 40°; D_0^0: 0,8891; D^{16}: 0,8756 (K.). Alkoholisches Kali spaltet in HCl und Diisobutylen.

4-Brom-2.2.4-trimethylpentan, Diisobutylen-hydrobromid $C_8H_{17}Br = (CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus Diisobutylen und HBr (KONDAKOW, Ж. **28**, 791; *J. pr.* [2] **54**, 450). — Flüssig. Kp_{18}: 62°. D_0^0: 1,0634. D_{15}^{15}: 1,0471.

1.4-Dibrom-2.2.4-trimethylpentan $C_8H_{16}Br_2 = CH_2Br \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen des Oxyds $(CH_3)_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot O$ (C und O ringförmig verbunden) oder des 2.2.4-Trimethylpentandiols-(1.3) mit 16 Mol.-Gew. Bromwasserstoffsäure (D: 1,75) auf 70—80°, sowie durch Erhitzen des Oxyds $CH_2 \lt \begin{matrix} C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \\ O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \end{matrix} \gt CH_2$ mit 8 Mol.-Gew. HBr im Rohr auf 120° (MOSSLER, *M.* **24**, 598, 603, 612). — Farblose, rhombenförmige Platten oder Prismen (aus Petroläther). F: 68°. Kp_{14}: 102—103°. — Wird durch Kochen mit Wasser oder K_2CO_3-Lösung oder mit der berechneten Menge Ag_2O in das Oxyd $(CH_3)_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot O$ (C und O ringförmig verbunden) verwandelt; beim Kochen mit überschüssigem Ag_2O entsteht dagegen 2.2.4-Trimethylpentandiol-(1.4).

3.4- oder 4.5-Dibrom-2.2.4-trimethylpentan (oder Gemisch beider), **Diisobutylen-dibromid** $C_8H_{16}Br_2 = (CH_3)_3C \cdot CHBr \cdot CBr(CH_3)_2$ bezw. $(CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot CBr(CH_3) \cdot CH_2Br$. *B.* Beim Eintragen unter Kühlung von etwas weniger als 1 Mol.-Gew. Brom in Diisobutylen (MICHAILENKO, Ж. **27**, 59). — Siedet bei 10 mm Druck zwischen 80° und 130° (unter Zersetzung). Zerfällt beim Erhitzen mit PbO und Wasser auf 145° in den Aldehyd $(CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$ und ein Keton.

4-Jod-2.2.4-trimethylpentan, Diisobutylen-hydrojodid $C_8H_{17}I = (CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot CI(CH_3)_2$. *B.* Durch Sättigen von Diisobutylen mit HI bei 0° (BUTLEROW, *A.* **189**, 52). Aus Diisobutylen und bei 0° gesättigter wäßr. Jodwasserstoffsäure bei 100° (KONDAKOW, Ж. **28**, 792; *J. pr.* [2] **54**, 451). — Kp_{15}: 108—109°; D_0^0: 1,1122; D_{11}^{11}: 1,0955 (K.).

11. ***2.2.3.3-Tetramethyl-butan, Di-tert.-butyl, Hexamethyläthan*** $C_8H_{18} = (CH_3)_3C \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Durch Einw. von tert.-Butylbromid auf tert.-Butylmagnesiumbromid (HENRY, *C. r.* **142**, 1075; *R.* **26**, 86; *C.* **1906** II, 493). Aus der Verbindung $(CH_3)_2C \cdot Cl(CH_3)_2$ mit $CH_3 \cdot MgBr$ (H., *C.* **1906** II, 748). — Blättchen (aus Äther). Geruch stechend, sehr durchdringend. F: 103—104°. Kp_{765}: 106—107°. Verdunstet an der Luft rasch.

12. ***Octane von zweifelhafter Konstitution bezw. Individualität und Umwandlungsprodukte derselben.***

a) Ein Octan C_8H_{18}, welches als 3-Methyl-heptan betrachtet wurde[1]), entsteht bei der elektrochemischen Reduktion von n-Butylacetessigester mittels Bleikathode in wäßr.-alkoh. Schwefelsäure bei 55—60° (TAFEL, JÜRGENS, *B.* **42**, 2555). — Riecht petroleumartig. Kp_{750}: 123—124°; D_4^{19}: 0,702; n_D^{19}: 1,3986; Molekularrefraktion, Dispersion: T., J.

b) Ein Octan C_8H_{18}, welches als 2.4-Dimethyl-hexan betrachtet wurde[1]), entsteht bei der elektrochemischen Reduktion von Isobutylacetessigester mittels Bleikathode in wäßr. alkoh. Schwefelsäure bei 55—60° (TAFEL, JÜRGENS, *B.* **42**, 2555). — Riecht aromatisch. Kp_{751}: 117—118°; D_4^{19}: 0,698; n_D^{19}: 1,3963; Molekularrefraktion, Dispersion: T., J.

c) Ein Octan C_8H_{18}, welches als 3-Methyl-3-äthyl-pentan betrachtet wurde[1]), entsteht bei der elektrochemischen Reduktion des Diäthylacetessigesters mittels Bleikathode in wäßr. alkoh. Schwefelsäure bei 55—60° (TAFEL, JÜRGENS, *B.* **42**, 2556). — Riecht petroleumartig. Kp_{750}: 118,5—119°; D_4^{19}: 0,713; n_D^{19}: 1,4028; Molekularrefraktion, Dispersion: T., J.

d) Octan C_8H_{18} aus Ohiopetroleum (MABERY, HUDSON, *Am.* **19**, 255; vgl. dazu PELOUZE, CAHOURS, *J.* **1863**, 528). — Kp_{760}: 119,5°. D^{20}: 0,7243. Gibt ein Octylchlorid $C_8H_{17}Cl$ vom Kp_{50}: 83—84°, Kp_{760}: 164—166°.

e) Octan C_8H_{18}. *V.* Neben dem Octan vom Kp: 119,5° (siehe d)) im Ohiopetroleum (MABERY, HUDSON, *Am.* **19**, 255). — Kp: 124—125°. D: 0,7134. Gibt ein Octylchlorid $C_8H_{17}Cl$ vom Kp_{50}: 89—91°, Kp_{760}: 173—174°.

f) Octan C_8H_{18} aus Steinkohlenteeröl. *Darst.* Man befreit die nach dem Nitrieren von Toluol abgetriebenen Teeröle vom noch vorhandenen Toluol mittels Nitriergemisches und fraktioniert (AHRENS, *B.* **40**, 848; vgl. auch SCHORLEMMER, *A.* **125**, 105, 111). — Farblose Flüssigkeit, erstarrt in flüssiger Luft paraffinartig. Kp: 121—122°. D^{23}: 0,7245. — Beim Einleiten von Chlor entstehen Monochlor-, Dichlor- und Trichlorprodukte (s. unten). Mit verd. Salpetersäure bei 130° entsteht neben einer Oxydicarbonsäure $C_6H_{10}O_5$ (β-Methyloxyglutarsäure?) und einem tertiären sowie einem sekundären Nitrooctan (die wohl kaum einheitlich sein dürften) eine Säure $C_7H_{12}O_7$ [weiße Kryställchen (aus Alkohol); F: 184°].

Chlor-octan $C_8H_{17}Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in das Octan aus Steinkohlenteeröl, neben höher chlorierten Produkten (AHRENS, *B.* **40**, 849). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 164—166°.

Dichlor-octan $C_8H_{16}Cl_2$. *B.* Neben einem Monochloroctan beim Einleiten von Chlor in das Octan aus Steinkohlenteeröl (AHRENS, *B.* **40**, 849). — Gelbe Flüssigkeit. Kp_{40}: 122—124°.

Sekundäres Nitrooctan (Gemisch?) $C_8H_{17}O_2N$. *B.* Aus dem Octan aus Steinkohlenteeröl mit Salpetersäure (D: 1,075) bei 130° (AHRENS, *B.* **40**, 849). — Fast farblose Flüssigkeit. Kp_{30}: 114—115°. $D^{19,5}$: 0,9342. Gibt mit Zinn und HCl zwei isomere Amine $C_8H_{17} \cdot NH_2$.

Tertiäres Nitrooctan (Gemisch?) $C_8H_{17}O_2N$ *B.* Aus dem Octan aus Steinkohlenteeröl und Salpetersäure (D: 1,075) bei 130° (AHRENS, *B.* **40**, 850). — Fast farblose Flüssigkeit. Kp_{30}: 113—114°. $D^{19,5}$: 0,9671. Gibt mit Zinn und HCl reduziert zwei isomere Amine $C_8H_{17} \cdot NH_2$.

9. Kohlenwasserstoffe C_9H_{20}.

1. ***Nonan, n-Nonan*** $C_9H_{20} = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *V.* In pennsylvanischem Petroleum (WARREN, *Z.* **1865**, 668). Über Vorkommen von n-Nonan im Petroleum vgl. ferner ENGLER, v. HÖFER, Das Erdöl, Bd. I [Leipzig 1913], S. 246; s. auch S. 167. — *B.* Beim Erhitzen von Pelargonsäure $C_9H_{18}O_2$ mit HI (und Phosphor) auf 240° (KRAFFT, *B.* **15**,

[1]) Vgl. indessen *B.* **45**, 438, 441, 443, 448, 452 (erschienen nach dem für die 4. Auflage geltenden Literatur-Schlußtermin).

1692). — Flüssig. Besitzt milden süßlichen Geruch. Erstarrt bei tiefer Temp.; F: —51°. Kp: 39,5° bei 11 mm, 59° bei 30 mm, 86° bei 100 mm, 149,5° bei 760 mm. D_4^0: 0,733; $D_4^{15,5}$: 0,7228; D_4^{20}: 0,7177; $D_4^{99,1}$: 0,6541.

2-Chlor-nonan $C_9H_{19}Cl = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CHCl\cdot CH_3$. *B.* Durch Sättigen von Nonanol-(2) mit HCl-Gas und Erwärmen (VAN GYSEGEM, *C.* **1907** I, 530). — Farblose, schwach riechende Flüssigkeit. D^{20}: 0,8563. Kp_{764}: 190°.

1.9-Dichlor-nonan, Enneamethylendichlorid $C_9H_{18}Cl_2 = CH_2Cl\cdot[CH_2]_7\cdot CH_2Cl$. *B.* Bei Einw. von NOCl auf Enneamethylendiamin; ferner aus Nonandiol-(1.9)-diphenyläther und HCl (SSOLONINA, *C.* **1899** I, 26). — Farblose Flüssigkeit vom Kp: 258—262° (unter teilweiser Zersetzung).

2-Brom-nonan $C_9H_{19}Br = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus Nonanol-(2) und HBr (VAN GYSEGEM, *C.* **1907** I, 530). — Kp_{100}: 140°; Kp_{767}: 208—209° (Zers.). D^{20}: 1,081. n: 1,45357.

1.9-Dibrom-nonan $C_9H_{18}Br_2 = CH_2Br\cdot[CH_2]_7\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Nonandiol-(1.9)-diphenyläther und HBr (SSOLONINA, *C.* **1899** I, 26). — Kp_{20-25}: 171—173°; Kp: 285° bis 288° (unter HBr-Abspaltung).

1-Jod-nonan, prim.-n-Nonyljodid $C_9H_{19}I = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH_2I$. *B.* Beim Einleiten von Jodwasserstoffgas in erwärmten n-Nonylalkohol (KRAFFT, *B.* **19**, 2221). — Flüssig. Kp: 117° bei 15 mm. D_4^0: 1,3052; D_4^{16}: 1,2874.

3-Jod-nonan $C_9H_{19}I = CH_3\cdot CH_2\cdot CHI\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Aus 180 g Nonanol-(3) und 165 g Jod in Gegenwart von 22 g rotem Phosphor auf dem Wasserbade (BAGARD, *Bl.* [4] **1**, 360). — Kp_{20}: 126°.

1-Nitro-nonan $C_9H_{19}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH_2\cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen von Nonan mit Salpetersäure (D: 1,080) (WORSTALL, *Am.* **21**, 233). — Hellgelbe Flüssigkeit. Kp. 215° bis 218° (Zersetzung). D^{17}: 0,9227. — $Na\cdot C_9H_{18}O_2N$. Gelbe Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

1-Brom-1-nitro-nonan $C_9H_{18}O_2NBr = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CHBr\cdot NO_2$. *B.* Aus Nitrononan-Natrium und Bromwasser (WORSTALL, *Am.* **21**, 234). — Gelbes schweres Öl von durchdringendem Geruch.

1.1-Dinitro-nonan $C_9H_{18}O_4N_2 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(NO_2)_2$. *B.* Man kocht Rautenöl mit Salpetersäure (CHIOZZA, *A.* **85**, 225; ALEXEJEW, *Z.* **1865**, 736), hebt das Öl ab und behandelt es mit konzentrierter Kalilösung; beim Verdünnen mit Wasser wird das Kaliumsalz des Dinitrononans krystallinisch gefällt. Entsteht in kleiner Menge beim Erwärmen von Erucasäure mit konz. Salpetersäure (FILETI, PONZIO, *G.* **23** II, 387). Beim Kochen von Nonan (aus Petroleum) mit Salpetersäure (D: 1,080), neben 1-Nitrononan (WORSTALL, *Am.* **21**, 235). — Schweres Öl. — Liefert mit Aluminiumamalgam in äther. Lösung Ammoniak, Nonanoxim-(1) und Nonylamin (PONZIO, *J. pr.* [2] **65**, 200). Gibt bei der Reduktion mit Eisenfeile und Essigsäure NH_3 und Pelargonsäure (W.). — Die Salze sind meist schwer löslich in kaltem Wasser. — $Na\cdot C_9H_{17}O_4N_2$. Grüngelbe Tafeln (aus Alkohol). Explosiv (LIMPACH, *A.* **190**, 298). — $K\cdot C_9H_{17}O_4N_2$. Krystallisiert aus Alkohol in gelben quadratischen Tafeln. Bildet auch abgeplattete Nadeln oder Blättchen (F., P.). F: 164° (Zers.). Explodiert bei plötzlichem Erhitzen (F., P.). Fast unlöslich in Kalilauge. Bei der Zers. des Kaliumsalzes mit Wasser entstehen KNO_2 und NH_3 (PONZIO, *G.* **33** I, 416).

1-Brom-1.1-dinitro-nonan $C_9H_{17}O_4N_2Br = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CBr(NO_2)_2$. *B.* Aus Dinitrononan-Natrium und Bromwasser (WORSTALL, *Am.* **21**, 236). — Schwere gelbe Flüssigkeit.

2. ***2-Methyl-octan*** $C_9H_{20} = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$.

x.x-Dibrom-2-methyloctan, Bishydrobromid des 2-Methyl-octadiens-(4.6) $C_9H_{18}Br_2$. *B.* Aus 2-Methyl-octadien-(4.6) und Eisessig-Bromwasserstoff (REIF, *B.* **41**, 2745). — Flüssig. Kp_{16}: 124—126°.

4.5.6.7-Tetrabrom-2-methyloctan $C_9H_{16}Br_4 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyloctadien-(4.6) und Brom (REIF, *B.* **41**, 2745). — Kp_{12}: 184°.

3. ***3-Methyl-octan, Methyl-äthyl-n-amyl-methan*** $C_9H_{20} = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. Rechtsdrehende Form. *B.* Aus aktivem Amyljodid, n-Butyljodid und Natrium (CHARDIN, SIKORSKY, *C.* **1908** I, 2143). — Kp: 142,4—143,4°. D^{17}: 0,7206; D^{140}: 0,6192. $[\alpha]_D^{17}$: +9,38°; $[\alpha]_D^{140}$: +8,48°.

4. *4-Äthyl-heptan, Äthyl-dipropyl-methan* $C_9H_{20} = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben Dimethyl-α-oxäthyl-pentamethylen (?) beim Erhitzen von $(CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2)_2CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ mit absolutem Alkohol und Zinkstaub (OBERREIT, *B.* 29, 2003). — Kp: 138—139°. D^{20}: 0,7407. n^{20}: 1,41564.

5. *2.5-Dimethyl-heptan, Methyl-äthyl-isoamyl-methan* $C_9H_{20} = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. Rechtsdrehende Form. *B.* Durch Erhitzen von „aktivem Amyljodid" mit Isobutyljodid und Natrium (WELT, *A. ch.* [7] 6, 122). — Kp: 128—134° (WELT), 133—137° (CHARDIN, SIKORSKY, *C.* 1908 I, 2143). D^{16}: 0,7154; D^{125}: 0,6334. $[\alpha]_D^{16}$: +9,48°; $[\alpha]_D^{125}$: +8,71° [für 97% aktive Substanz enthaltendes Material] (CH., S.; vgl. auch GUYE, *Bl.* [3] 25, 550).

6. *2.6-Dimethyl-heptan. Isobutylisoamyl, Diisobutylmethan* $C_9H_{20} = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isoamyljodid und Isobutyljodid mit Natrium (WURTZ, *A.* 96, 371). Bei der Reduktion von Phoron über Ni im Wasserstoffstrom bei 235°, neben Valeron und Diisobutylcarbinol (SKITA, ARDAN, KRAUSS, *B.* 41, 2940). — Kp: 132—134°; D^{20}: 0,7120 (S., A., K.). Kp: 132°; D^0: 0,7247 (W.). — Beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,075) auf 120° entsteht ein Gemisch aus 60% tertiären Mono- und Dinitroverbindungen und 40% primären und sekundären Nitroverbindungen; isoliert wurden: $(CH_3)_2C(NO_2) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3)_2$ und $(CH_3)_2C(NO_2) \cdot [CH_2]_3 \cdot C(NO_2)(CH_3)_2$ (KONOWALOW, *C.* 1906 II, 312).

2.6-Dichlor-2.6-dimethylheptan $C_9H_{18}Cl_2 = (CH_3)_2CCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CCl(CH_3)_2$. *B.* Aus Glutarsäurepinakon oder Tetramethylpentamethylenoxyd und HCl (BRUYLANTS, *C.* 1909 II, 797; *R.* 29, 133). — F: 41—42°. Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol. — Spaltet beim Erwärmen mit Wasser HCl ab.

2.6-Dibrom-2.6-dimethylheptan $C_9H_{18}Br_2 = (CH_3)_2CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus 2.6-Dimethylhepten-(2)-ol-(6) und Eisessig-Bromwasserstoff (HARRIES, WEIL, *B.* 37, 846). Aus 2.6-Dimethylheptadien-(2.6) und HBr (H., W., *B.* 37, 846; H., *A.* 343, 331; H., W., *A.* 343, 362). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 35°. — Verliert im Vakuum HBr. Gibt beim Kochen mit wasserfreiem Pyridin 2.6-Dimethylheptadien-(2.6).

x-Dibrom-2.6-dimethylheptan, 2.6-Dimethylheptadien-(1.3)-bis-hydrobromid $C_9H_{18}Br_2$. Flüssig. Kp_{10}: 110—112° (unter geringer Zers.) (GRIGNARD, *C.* 1901 II, 624).

1.2.5.6-Tetrabrom-2.6-dimethylheptan $C_9H_{16}Br_4 = CH_2Br \cdot CBr(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus 2.6-Dimethyl-heptadien-(1.5), gelöst in CCl_4, und Brom (TIEMANN, SEMMLER, *B.* 26, 2724). — Öl.

2-Nitro-2.6-dimethylheptan, tert.-Nitroisobutylisoamyl $C_9H_{19}O_2N = (CH_3)_2C(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Entsteht bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,075) auf Isobutylisoamyl bei 120°, neben anderen Nitroverbindungen (KONOWALOW, *C.* 1906 II, 313). — Kp_{25}: 113—114°. D_0^0: 0,9281; D_0^{18}: 0,9150. n_D^{18}: 1,43256.

2.6-Dinitro-2.6-dimethylheptan, Ditertiäres Dinitroisobutylisoamyl $C_9H_{18}O_4N_2 = (CH_3)_2C(NO_2) \cdot [CH_2]_3 \cdot C(NO_2)(CH_3)_2$. *B.* Bei 10-stünd. Erhitzen von Isobutylisoamyl mit Salpetersäure (D: 1,110) auf 120° (KONOWALOW, *C.* 1906 II, 313). — Flache Nadeln. F: 74—74,5°. Zersetzt sich beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck. Schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol, Benzol.

7. *Nonane von zweifelhafter Struktur bezw. Individualität.*

Ein Nonan C_9H_{20} vom Kp: 130° [2.3.5-Trimethyl-hexan (?) $(CH_3)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$(?)] erhielt SILVA (*B.* 5, 984) neben anderen Produkten aus Isopropyljodid und Natriumamalgam bei 140°.

Nonan aus amerikanischem Petroleum [wahrscheinlich Gemisch]: Kp: 136° bis 138°; D: 0,741 (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 524). Liefert beim Chlorieren ein bei 196° siedendes Nonylchlorid.

LEMOINE (*Bl.* [2] 41, 164) fand in amerikanischem Petroleum zwei Nonane: Nonan A. Kp: 135—137°. $D^{12,4}$: 0,742. — Nonan B. Kp_{751}: 129,5—131,5°; Kp_{65}: 59—60°; Kp_{22}: 37,2—40°. D^0: 0,743; $D^{12,7}$: 0,734; $D^{24,7}$: 0,725. Liefert bei der Chlorierung ein bei 180° bis 184° siedendes Nonylchlorid.

Über Vorkommen von Nonanen in verschiedenen Petroleumsorten s. auch ENGLER, v. HÖFER, Das Erdöl, Bd. I [Leipzig 1913], S. 246.

10. Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{22}$.

1. *Decan, n-Decan* $C_{10}H_{22} = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot CH_3$. *V.* In pennsylvanischem, kanadischem und Ohio-Petroleum (MABERY, *Am.* **19**, 419; MABERY, HUDSON, *Am.* **19**, 482). Über Vorkommen in Petroleumsorten vgl. auch ENGLER, v. HÖFER, Das Erdöl, Bd. I [Leipzig 1913], S. 246. Im Steinkohlenteer (JACOBSEN, *A.* **184**, 202; G. SCHULTZ, *B.* **42**, 3609). Zur Isolierung aus Steinkohlenteer behandelt man die Fraktion 150—180° sukzessive mit konz. Schwefelsäure, rauchender Schwefelsäure und Nitriersäure, bis nichts mehr angegriffen wird, destilliert mit Wasserdampf, dann über Natrium (G. SCHULTZ, *B.* **42**, 3609). — *B.* Beim Erhitzen der Caprinsäure oder des Chlorids $C_{10}H_{20}Cl_2$ (dargestellt aus dem Keton $C_8H_{17}\cdot CO\cdot CH_3$ und PCl_5) mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 210—240° (KRAFFT, *B.* **15**, 1695). Beim Behandeln eines mit etwas Benzol verdünnten Gemenges von Normaloctylbromid und Äthylbromid mit Natrium (LACHOWICZ, *A.* **220**, 179).

Fast geruchlose Flüssigkeit. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei ca. —32°. Kp_{15}: 63°; Kp_{50}: 90°; Kp_{100}: 107°; Kp_{760}: 173°; D^{0}: 0,7454; D^{15}: 0,7342; D^{20}: 0,7304; $D^{20,5}$: 0,6690 (K.). Kp_{742}: 169—170°; D^{18}: 0,73097 (L.) Kp_{45}: 110°; Kp_{760}: 127,5°; Kp_{750}: 172°; D^{15}: 0,7387; $D^{21,4}$: 0,7305 (G. SCH.). Kp: 173—174°; D^{20}: 0,7467 (M.). n: 1,4093 (M., H.). Latente Verdampfungswärme: LOUGUININE, *Bl.* [3] **15**, 47. Molekulare magnetische Empfindlichkeit: PASCAL, *Bl.* [4] **5**, 1069. — Gibt mit Chlor 1-Chlordecan bezw. Dichlordecan.

1-Chlor-decan, prim.-n-Decylchlorid $C_{10}H_{21}Cl = CH_2Cl\cdot[CH_2]_8\cdot CH_3$. *B.* Durch Chlorieren von n-Decan (MABERY, *Am.* **19**, 432; G. SCHULTZ, *B.* **42**, 3610). — Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch. Kp_{80}: 130—140°; D^{20}: 0,8874 (M., *Am.* **19**, 432). n: 1,4445 (M., HUDSON, *Am.* **19**, 485). Kp_{50}: 122°; Kp_{760}: 180—190°; D^{20}: 0,8868 (G. SCH.) Beim Erwärmen mit Barytwasser entsteht Caprinalkohol.

x-Dichlor-decan $C_{10}H_{20}Cl_2$. *B.* Durch Chlorieren von n-Decan (MABERY, *Am.* **19**, 432; G. SCHULTZ, *B.* **42**, 3611). — Zähe Masse von eigentümlichem Geruch. Kp_{60}: 170° bis 171°; Kp_{747}: 235—240°; D^{20}: 1,0126 (M., *Am.* **19**, 432). n: 1,4604 (M., HUDSON, *Am.* **19**, 485). Kp_{50}: 157—159°; Kp_{60}: 178°; Kp_{80}: 190°; Kp_{760}: 245—250°; D^{19}: 1,0098 (G. SCH.).

1.2-Dibrom-decan $C_{10}H_{20}Br_2 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot[CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Aus Decen-(1) und Brom (GROSJEAN, *B.* **25**, 479). — Flüssig. Kp: 145° bei 15 mm. Spez. Gew.: 1,3841 bei 0°, 1,3512 bei 30°.

1-Jod-decan $C_{10}H_{21}I = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot CH_2I$. *B.* Man leitet Jodwasserstoffgas durch auf 100° erwärmten n-Decylalkohol (KRAFFT, *B.* **19**, 2219). — Flüssig Erstarrt im Kältegemisch. Kp_{15}: 132°. D_4^{0}: 1,2768; D_4^{15}: 1,2599.

1.10-Dijod-decan $C_{10}H_{20}I_2 = CH_2I\cdot[CH_2]_8\cdot CH_2I$. *B.* Aus 1.10-Diphenoxy-decan $C_{10}H_{20}(O\cdot C_6H_5)_2$ und rauchender Jodwasserstoffsäure im Rohr bei 150° (v. BRAUN, *B.* **42**, 4549). — Krystalle (aus Alkohol). F: 29—30°. Kp_{16}: 212—215°. — Liefert mit Thiophenolnatrium den Dekamethylenthioglykoldiphenyläther.

1-(?)Nitro-decan $C_{10}H_{21}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot CH_2\cdot NO_2$ (?). *B.* Durch Kochen von Decan mit Salpetersäure (D: 1,080) (WORSTALL, *Am.* **21**, 237). — Gelbe Flüssigkeit. D^{15}: 0,9105. Nicht unzersetzt destillierbar.

2. *2-Methyl-nonan, Isobutylhexyl* $C_{10}H_{22} = (CH_3)_2CH\cdot[CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Durch Elektrolyse eines Gemenges von isovalerian- und önanthsaurem Alkali (WURTZ, *J.* **1855**, 575). — Kp: 150—160°.

3. *2.6-Dimethyl-octan* $C_{10}H_{22} = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht beim Erhitzen von Roseol (Rosenöl) mit HI (bei 0° gesättigt) auf 200° (REFORMATSKI, MARKOWNIKOW, *Ж.* **24**, 679; vgl. WILLSTÄTTER, MAYER, *B.* **41**, 1478). Aus Geraniol in äther. Lösung durch Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz, neben 2.6-Dimethyloctanol-(8) (WILLSTÄTTER, MAYER, *B.* **41**, 1478). Aus Ocimen, Geraniol oder Linalool beim Überleiten mit Wasserstoff über Ni bei 130° (ENKLAAR, *B.* **41**, 2084). Neben 2.6-Dimethyloctanol-(6) aus Linalool oder aus 2.6-Dimethylocten-(2)-ol-(6) bei der Hydrierung mit Ni und Wasserstoff bei 130—140° (ENKLAAR, *R.* **27**, 412). — Angenehm würzig riechende Flüssigkeit. Kp_{724}: 156,5—158°; D_4^{0}: 0,741; D_4^{20}: 0,730 (W.). Kp_{760}: 158—159°; D_4^{15}: 0,7340; n_D^{15}: 1,4135 (E.).

2.3.6.7-Tetrabrom-2.6-dimethyloctan, Dihydromyrcen-tetrabromid, Dihydroocimen-tetrabromid $C_{10}H_{18}Br_4 = (CH_3)_2CBr\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CBr(CH_3)\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus Dihydromyrcen (= Dihydroocimen) und Brom in Eisessig (ENKLAAR, *R.* **26**, 168). — Weiße Krystalle. F: 88°. Löslich in Alkohol. — Beim Erhitzen mit Alkali entsteht ein pfefferminzähnlich riechendes, bromfreies Öl.

4. *2.7-Dimethyl-octan, Diisoamyl* $C_{10}H_{22}$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *V.* In pennsylvanischem, kanadischem und Ohio-Petroleum (MABERY, *Am.* **19**, 419; MABERY, HUDSON, *Am.* **19**, 482; vgl. PELOUZE, CAHOURS, *J.* **1863**, 529). Über Vorkommen in verschiedenen Petroleumsorten vgl. auch ENGLER, v. HÖFER, Das Erdöl, Bd. I [Leipzig 1913], S. 247.

B. Entsteht beim Erhitzen von Isoamyljodid (WURTZ, *A.* **96**, 367) oder -bromid (GRIMSHAW, *B.* **10**, 1602) mit Natrium bei 140—150°. Durch Elektrolyse von isocapronsaurem Alkali (BRAZIER, GOSSLETH, *A.* **75**, 265). Aus Isoamylbromid durch Einw. von Magnesium, neben Isoamylmagnesiumbromid (GRIGNARD, *A. ch.* [7] **24**, 453).

Bewegliche Flüssigkeit. $Kp_{751,9}$: 159,5° (R. SCHIFF, *A.* **200**, 88); $Kp_{732,8}$: 157,1° (LACHOWICZ, *A.* **220**, 172); Kp_{760}: 159,66° (LOUGUININE, *A. ch.* [7] **13**, 289), 163° [aus Petroleum] (MABERY). — D_4^{0}: 0,7358; $D_4^{159,4}$: 0,6126 (R. SCH.); D^{22}: 0,72156 (L.); D^{20}: 0,7479 (M.); D_4^{t}: 0,73900—0,00074889 t (LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* **10**, 291); $D_4^{22,5}$: 0,7213; $D_4^{78,1}$: 0,6852; Veränderung von D_4^{t} pro Grad: 0,00077 (FALK, *Am. Soc.* **31**, 90). Löslich in 12 Tln. kaltem Eisessig und in 5 Tln. Eisessig bei 65° (L.). Brechungsvermögen: LANDOLT, JAHN; MABERY, HUDSON, *Am.* **19**, 482. n_α: 1,40536; n_D: 1,40738; n_β: 1,41254; n_γ: 1,41687 bei 22,5° (FALK). Änderungen der Brechungsindices mit der Temp.: FALK. Dampfdrucke bei verschiedenen Temperaturen: WORINGER, *Ph. Ch.* **34**, 263. Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte: R. SCHIFF, *A.* **223**, 104. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 394. Spezifische Wärme, Verdampfungswärme: LOUGUININE, *A. ch.* [7] **13**, 289. Kritische Konstanten: ALTSCHUL, *Ph. Ch.* **11**, 590. Elektromagnetische Drehung: SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* **11**, 785. Dielektrizitätskonstante: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* **10**, 297.

x-Chlor-diisoamyl $C_{10}H_{21}Cl$. *B.* Aus dem Diisoamyl des nordamerikanischen Petroleums (MABERY, *Am.* **19**, 419; MABERY, HUDSON, *Am.* **19**, 482). — Kp_{30}: 125—130°. D^{20}: 0,8914. n: 1,4424. — Aus synthetischem Diisoamyl gewann SCHORLEMMER (*A.* **129**, 246) bei ca. 200° siedendes Chlor-diisoamyl.

x-Dichlor-diisoamyl $C_{10}H_{20}Cl_2$. *B.* Aus dem Diisoamyl des nordamerikanischen Petroleums durch Chlor (MABERY, *Am.* **19**, 419; MABERY, HUDSON, *Am.* **19**, 482). — Siedet nur im Vakuum unzersetzt. D^{20}: 1,0187. n: 1,4639.

Aus synthetischem Diisoamyl und PCl_5 erhielt WURTZ (*A.* **96**, 368) $C_{10}H_{20}Cl_2$ vom Kp: 215—220°; daneben entsteht Tetrachlor-diisoamyl $C_{10}H_{18}Cl_4$ (?) [Kp: über 270°].

1-Nitro-2.7-dimethyloctan, prim.-Nitrodiisoamyl $C_{10}H_{21}O_2N$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NO_2$. *B.* Entsteht beim Erhitzen von Diisoamyl mit konz. Salpetersäure, neben anderen Produkten (KONOWALOW, *C.* **1906** II, 314). — Kp_{760}: 235—237° (zersetzt); Kp_{17}: 125—127°. D_0^{0}: 0,9418; D_0^{21}: 0,9246. n_D^{21}: 1,4426.

2-Nitro-2.7-dimethyloctan, tert.-Nitrodiisoamyl $C_{10}H_{21}O_2N$ = $(CH_3)_2C(NO_2) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten aus Diisoamyl und Salpetersäure (D: 1,075) bei ca. 110° (KONOWALOW, *B.* **28**, 1855; *C.* **1906** II, 314). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Kp_{749}: 235—237° (Zersetzung); $Kp_{22,5}$: 125° (fast unzersetzt). D_0^{20}: 0,9092. Brechungskoeffizient: KONOWALOW, Ж. **27**, 418. n_D^{20}: 1,4357 (K., *C.* **1906** II, 314). — Gibt mit Na in Benzol ein Natriumderivat.

3-(oder 4-)Nitro-2.7-dimethyloctan, sek.-Nitrodiisoamyl $C_{10}H_{21}O_2N$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH(NO_2) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3)_2$ oder $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NO_2) \cdot [CH_2]_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen aus Diisoamyl und Salpetersäure (D: 1,075) bei 110° (KONOWALOW, *B.* **29**, 2199; *C.* **1906** II, 314). — Erstarrt nicht in Eis. Kp_{25}: 129—132°. D_0^{20}: 0,9115.

2.7-Dinitro-2.7-dimethyloctan, Ditertiäres Dinitrodiisoamyl $C_{10}H_{20}O_4N_2$ = $(CH_3)_2C(NO_2) \cdot [CH_2]_4 \cdot C(NO_2)(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben anderen Nitroverbindungen bei der Einw. (etwa 40 Stdn.) von Salpetersäure (D: 1,075) auf Diisoamyl bei 120—125° (KONOWALOW, *B.* **29**, 2200; *C.* **1906** II, 314). Aus tert.-Nitrodiisoamyl und HNO_3 (K.). — Prismen (aus Benzol). F: 101,5—102°. Sublimierbar bei vorsichtigem Erhitzen. Mit Wasserdämpfen langsam flüchtig. Leicht löslich in Benzol, schwer in Äther, Petroläther. Verbrennungswärme: SUBOW, *B.* **29**. 2200. — Erhitzt man eine äther. Lösung der Dinitroverbindung mit Natrium in Einschmelzröhren auf 100—110°, so entsteht ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_{20}$ bis $C_{10}H_{18}$ vom Kp: 165—170°.

5. *3.6-Dimethyl-octan* $C_{10}H_{22}$ = $C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. Rechtsdrehende Form, „aktives Diamyl". *B.* Beim Behandeln von „aktivem Amyljodid" mit Natrium (JUST, *A.* **220**, 155; WELT, *A. ch.* [7] **6**, 122; vgl. auch GUYE, *Bl.* [3] **25**, 550). Das höchstdrehende Produkt erhielten bisher CHARDIN, SIKORSKY (*C.* **1908** I, 2143); es zeigte Kp: 159,8—160,8°; D^{13}: 0,7348; $D^{145,5}$: 0,6343; $[\alpha]_D^{13}$: +16,85°; $[\alpha]_D^{145,5}$: +16,32°.

6. *4-Propyl-heptan, Tripropyl-methan* $C_{10}H_{22} = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_3H_7)_2$.

1.2.4.5-Tetrabrom-4-propylheptan $C_{10}H_{18}Br_4 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CBr(C_3H_7) \cdot CHBr \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Propyl-heptadien-(1.4) und Brom (REFORMATSKI, *J. pr.* [2] **27**, **389**). — Unbeständiges Öl.

7. *2.3.6-Trimethyl-heptan* $C_{10}H_{22} = (CH_3)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$.

3¹-Chlor-2.3.6-trimethylheptan, Chlorid des Diamylalkohols, Diamylchlorid $C_{10}H_{21}Cl = (CH_3)_2CH \cdot CH(CH_2Cl) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Diamylalkohol $C_{10}H_{22}O$ und PCl_5 (GUERBET, *C. r.* **128**, 1003; vgl. NEF, *A.* **318**, 157). — Kp_{70}: 130—132°.

8. *Decane bezw. halogenierte Decane von zweifelhafter Struktur bezw. Individualität.*

a) Decan $C_{10}H_{22}$ unbekannter Struktur aus einem amerikanischen Petroleum (wahrscheinlich Gemisch). Kp_{24}: 67,5°; Kp_{757}: 151—160°. D⁰: 0,764; $D^{14,6}$: 0,753. Liefert beim Chlorieren ein bei 201—203° siedendes Decylchlorid (LEMOINE, *Bl.* [2] **41**, **165**).

b) Verbindungen aus Diamylen.

Diamylen-hydrochlorid $C_{10}H_{21}Cl$. *B.* Aus $C_{10}H_{20}$, dargestellt aus Amylen (Gemisch von Trimethyläthylen und asymm. Methyläthyläthylen) und $(CH_3)_2CCl \cdot C_2H_5$, und HCl (KONDAKOW, Ж. **28**, 800; *J. pr.* [2] **54**. 458). — Kp_{19}: 87—89°. D⁰: 0,9011; $D^{14,5}$: 0,8894. Wird von alkoholischem Kali in HCl und Diamylen gespalten.

Chlordiamylendichlorid $C_{10}H_{19}Cl_3$. *B.* Aus Diamylen und Chlor (BAUER, *Z.* **1867**, 393). — Kp: 240—250°. Spez. Gew.: 1,1638 bei 0°. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Kali im Rohr in $C_{10}H_{17}Cl$ über.

Diamylenhydrobromid $C_{10}H_{21}Br$. *B.* Wie das entsprechende Hydrochlorid (s. oben) (KONDAKOW, *J. pr.* [2] **54**, 459). — Flüssig. Kp_{18}: 99—101°. D⁰: 1,0420; D^{14}_{0}: 1,0071.

Diamylendibromid $C_{10}H_{20}Br_2$. *B.* Aus Diamylen und Brom im Kältegemisch (BAUER, *J.* **1861**, 661; *A.* **135**, 344). — Nicht flüchtiges Öl. Gibt mit alkoholischem Kali Rutylen $C_{10}H_{18}$ (Kp: 150°).

Bromdiamylendibromid $C_{10}H_{19}Br_3$. *B.* Aus Diamylen und Brom (WALZ, *Z.* **1868**, 315). — Öl, zersetzt sich bei 100°.

Diamylen-hydrojodid $C_{10}H_{21}I$. *B.* Durch Erhitzen von Diamylen mit bei —20° gesättigter Jodwasserstoffsäure (KONDAKOW, Ж. **28**, 801; *J. pr.* [2] **54**, 459). — Flüssig. Kp_{16}: 114—116°. D⁰: 1,249. $D^{14,5}$: 1,2340.

c) Decenylentetrabromid $C_{10}H_{18}Br_4$. *B.* Aus Decenylen $C_{10}H_{18}$ (Kp: 165°) und Brom (REBOUL. TRUCHOT, *A.* **144**, 249). — Nicht flüchtiges Öl.

11. Undecan, n-Undecan, n-Hendekan $C_{11}H_{24} = CH_3 \cdot [CH_2]_9 \cdot CH_3$.

V. In pennsylvanischem und Ohio-Petroleum (MABERY, *Am.* **19**, 419; MABERY, HUDSON, *Am.* **19**, 482). — *B.* Beim Erhitzen der Undecansäure oder des Chlorids $C_{11}H_{22}Cl_2$ (aus Rautenöl und PCl_5) mit HI (und Phosphor) auf 210—240° (KRAFFT, *B.* **15**, 1697). — F: —26,5°. Kp_{15}: 81°; Kp_{31}: 96,5°; Kp_{100}: 127°; Kp_{760}: 194,5°; D^0_4: 0,7559; D^{16}_4: 0,7448; D^{20}_4: 0,7411; D^{80}_4: 0,6816 (K.). Kp_{754}. 193—195°; D^{15}_{15}: 0,7466; n_D: 1,41817 (ROSS, LEATHER, *C.* **1906** II, 1294). Kp: 196—197°; D^{20}: 0,7581; n: 1,4158 (M., H.).

Dasselbe (?) Undecan findet sich im flüchtigen Ameisenöl (erhalten durch Destillation von Formica rufa L. mit Wasser oder Alkohol) (SCHALL, *B.* **25**, 1489). Kp_{730}: 192—194°; Kp_{100}: 127,8—128,2°; D^{20}_4: 0,73995.

x-Chlor-undecan $C_{11}H_{23}Cl$. *B.* Aus dem n-Undecan des amerikanischen Petroleums (MABERY, *Am.* **19**, 419; MABERY, HUDSON, *Am.* **19**, 482). — Kp_{80}: 145—150°; D^{20}: 0,8721; n: 1,4433 (M., H.).

2.2-Dichlor-undecan $C_{11}H_{22}Cl_2 = CH_3 \cdot CCl_2 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-nonyl-keton $CH_3 \cdot CO \cdot C_9H_{19}$ und PCl_5 (GIESECKE, *Z.* **1870**, 431). — Flüssig. Kp: ca. 270°. Zerfällt bei der Destillation in HCl und $C_{11}H_{21}Cl$. Beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 140° entsteht Undecin-(1) (GIESECKE, BRUYLANTS, *B.* **8**, 413).

1.2-Dibrom-undecan $C_{11}H_{22}Br_2 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$. *B.* Aus Undecen-(1) mit Brom in CS_2 (JEFFREYS, *Am.* **22**, 40). — Kp_{18}: 161°.

2.3-Dibrom-undecan $C_{11}H_{22}Br_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Aus Undecen-(2) und Brom (MANNICH, *B.* **35**, 2145). — Flüssig. Kp_9: 145—146°.

1-Nitro-undecan $C_{11}H_{23}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_9 \cdot CH_2 \cdot NO_2$. *B.* Durch Kochen von Undecan mit Salpetersäure (WORSTALL, *Am.* **21**, 237). — Gelbe Flüssigkeit. D^{15}: 0,9001. Nicht unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

12. Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{26}$.

1. ***Dodecan, n-Dodecan, Dihexyl*** $C_{12}H_{26} = CH_3\cdot[CH_2]_{10}\cdot CH_3$. *V.* In pennsylvanischem und Ohio-Petroleum (Mabery, *Am.* **19**, 419; Mabery, Hudson, *Am.* **19**, 482; vgl. dazu Mabery, Palm, *Am.* **33**, 254). — *B.* Beim Erhitzen von Laurinsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 210—240° (Krafft, *B.* **15**, 1698). — F: —12°; Kp_{15}: 98°; Kp_{30}: 113,8°; Kp_{100}: 145,5°; Kp_{760}: 214,5°; D_4^0: 0,7655; D_4^{15}: 0,7548; D_4^{20}: 0,7511; $D_4^{99,1}$: 0,6930 (K.). Kp_{760}: 214—216°; D^{20}: 0,7684 (M.). n: 1,4209 (M., H.).

Offenbar mit n-Dodecan identisch ist der Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{26}$, erhalten durch Einw. von Zink und Salzsäure auf das sek.-Hexyljodid aus Mannit (neben Hexan) oder durch Elektrolyse von önanthsaurem Alkali (Schorlemmer, *A.* **161**, 277). — Kp: 201°; D^{17}: 0,7738.

x-Chlor-dodecan $C_{12}H_{25}Cl$. *B.* Aus dem n-Dodecan des amerikanischen Petroleums durch Chlorieren (Mabery, *Am.* **19**, 440; Mabery, Hudson, *Am.* **19**, 482). — Kp_{80}: 142° bis 153°. D^{20}: 0,8919. n: 1,4456 (M., H.).

x-Dichlor-dodecan $C_{12}H_{24}Cl_2$. Aus dem n-Dodecan des Ohiopetroleums durch Chlorieren (Mabery, *Am.* **19**, 458; Mabery, Hudson, *Am.* **19**, 482). — Kp_{80}: 190—200°. n: 1,4650.

1.2-Dibrom-dodecan $C_{12}H_{24}Br_2 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot[CH_2]_9\cdot CH_3$. *B.* Aus Dodecen-(1) $C_{12}H_{24}$ und Brom (Krafft, *B.* **17**, 1371). — Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei —15°.

1.12-Dijod-dodecan $C_{12}H_{24}I_2 = CH_2I\cdot[CH_2]_{10}\cdot CH_2I$. *B.* Aus 1.12-Diphenoxy-dodecan mit viel rauchender Jodwasserstoffsäure im Rohr bei 130° (v. Braun, *B.* **42**, 4553). — F: 41°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther.

2. ***2.4.5.7-Tetramethyl-octan, symm. Dimethyl-diisobutyl-äthan*** $C_{12}H_{26} = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man behandelt eine Lösung von 2.4.5.7-Tetramethyl-octandiol-(4.5) in Amylalkohol + Eisessig mit HI-Gas und gibt dann Zn hinzu (Clarke, Shreve, *Am.* **35**, 517). — Schwach riechendes Öl. Kp: 208—210°. Löslich in Ligroin.

13. Kohlenwasserstoffe $C_{13}H_{28}$.

1. ***Tridecan, n-Tridecan*** $C_{13}H_{28} = CH_3\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen der Tridecansäure $C_{13}H_{26}O_2$ oder des Chlorides $C_{13}H_{26}Cl_2$ (aus dem Keton $C_{11}H_{23}\cdot CO\cdot CH_3$ und PCl_5 dargestellt) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 210—240° (Krafft, *B.* **15**, 1699). Bei der Destillation im Vakuum von myristinsaurem Barium mit $CH_3O\cdot Na$ (Mai, *B.* **22**, 2134). — Schmilzt bei —6,2°; Kp: 114° bei 15 mm, 130° bei 30 mm, 142,5° bei 50 mm, 162,5° bei 100 mm, 234° bei 760 mm; D_4^0: 0,7715; D_4^{15}: 0,7608; D_4^{20}: 0,7571; D_4^{99}: 0,7008 (K.).

2. ***Kohlenwasserstoff*** $C_{13}H_{28}$ ***ungewisser Struktur*** aus pennsylvanischem Petroleum (Mabery, *Am.* **28**, 170). — Kp_{50}: 124—126°; Kp_{760}: 226°. D^{20}: 0,7834. n^{20}: 1,4354 (M.).

Chlorderivat $C_{13}H_{27}Cl$. *B.* Aus Petroleum-Tridecan und Chlor im Tageslicht (Mabery, *Am.* **28**, 171). — Kp_{12}: 135—140°. D^{20}: 0,8973. n^{20}: 1,451.

14. Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{30}$.

1. ***Tetradecan, n-Tetradecan*** $C_{14}H_{30} = CH_3\cdot[CH_2]_{12}\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Myristinsäure mit HI und Phosphor (Krafft, *B.* **15**, 1700). Bei längerem Kochen einer ätherischen Lösung von Normalheptyljodid mit Natrium (Sorabji, *Soc.* **47**, 41). — F: +5,5° (Krafft, *B.* **19**, 2223). Kp: 129,5° bei 15 mm, 145,5° bei 30 mm, 158° bei 50 mm, 178,5° bei 100 mm, 252,5° bei 760 mm. Spez. Gew. (gegen Wasser von 4°): 0,7738 bei 5,4°, 0,7715 bei 10°, 0,7645 bei 20°, 0,7078 bei 99,2° (K.).

1.2-Dibrom-tetradecan $C_{14}H_{28}Br_2 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH_3$. *B.* Aus Tetradecen-(1) und Brom (Krafft, *B.* **17**, 1372). — F: 0°.

2. ***Kohlenwasserstoff*** $C_{14}H_{30}$ ***ungewisser Struktur*** aus pennsylvanischem Petroleum (Mabery, *Am.* **28**, 171). — Kp_{50}: 142—143°; Kp_{760}: 236—238°. D^{20}: 0,7814. n^{20}: 1,4360.

Chlorderivat $C_{14}H_{29}Cl$. *B.* Aus Petroleum-Tetradecan und Chlor (Mabery, *Am.* **28**, 172). — Kp_{20}: 150—153°. D^{20}: 0,9185.

Dichlorderivat $C_{14}H_{28}Cl_2$. *B.* Aus Petroleum-Tetradecan und Chlor (MABERY, *Am.* **28**, 173). — Kp_{17}: 175—180°. D^{20}: 1,032.

15. Kohlenwasserstoffe $C_{15}H_{32}$.

1. ***Pentadecan, n-Pentadecan*** $C_{15}H_{32} = CH_3\cdot[CH_2]_{13}\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen der Pentadecansäure $C_{15}H_{30}O_2$ oder des Chlorides $C_{15}H_{30}Cl_2$ (aus dem Keton $C_{13}H_{27}\cdot CO\cdot CH_3$ und PCl_5) mit HI und Phosphor auf 240° (KRAFFT, *B.* **15**, 1700). Bei der Destillation im Vakuum von palmitinsaurem Barium mit $CH_3O\cdot Na$ (MAI, *B.* **22**, 2134). — F: 10°. Kp: 144° bei 15 mm, 160° bei 30 mm, 173° bei 50 mm, 194° bei 100 mm, 270,5° bei 760 mm. Spez. Gew. (gegen Wasser von 4°): 0,7758 bei 10°, 0,7724 bei 15°, 0,7689 bei 20°, 0,7136 bei 99,3°.

Ein mit n-Pentadecan vermutlich identischer Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{32}$ findet sich im Kämpferiaöl (VAN ROMBURGH, SCHIMMEL & Co., *C.* **1903 I**, 1086). — Kp_{750}: 267,5°. D^{26}: 0,766.

1-Brom-pentadecan, Pentadecylbromid $C_{15}H_{31}Br = CH_3\cdot[CH_2]_{13}\cdot CH_2Br$. *B.* Aus dem entsprechenden Alkohol und konz. Bromwasserstoffsäure bei 120° (PANICS, *M.* **15**, 12). — F: 14—15°.

2. ***Kohlenwasserstoff*** $C_{15}H_{32}$ ***ungewisser Struktur*** aus pennsylvanischem Petroleum (MABERY, *Am.* **28**, 173). — Kp_{50}: 158—159°; Kp_{760}: 256—257°. D^{20}: 0,7896. n^{20}: 1,4413.

Dichlorderivat $C_{15}H_{30}Cl_2$. *B.* Aus Petroleum-Pentadecan und Chlor (MABERY, *Am.* **28**, 174). — Kp_{13}: 175—180°. D^{20}: 1,0045.

16. Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{34}$.

1. ***Hexadecan, n-Hexadecan, Dioctyl, Cetan*** $C_{16}H_{34} = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH_3$. *B.* Aus n-Octyljodid mit Natrium (ZINCKE, *A.* **152**, 15). Bei der Destillation von Quecksilberdioctyl (EICHLER, *B.* **12**, 1882). Beim Erhitzen von Palmitinsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 240° (KRAFFT, *B.* **15**, 1702). Bei anhaltendem Kochen einer alkoholischen Lösung von Cetyljodid mit Zink und Salzsäure (SORABJI, *Soc.* **47**, 38). Aus Dicetyläther durch Erhitzen auf 270° (neben Palmitinaldehyd) (ODDO, *G.* **31 I**, 347).

Perlmutterglänzende Blättchen. F: 19—20° (LACHOWICZ, *A.* **220**, 181). F: 18°; Kp: 157,5° bei 15 mm, 174° bei 30 mm, 187,5° bei 50 mm, 208,5° bei 100 mm, 287,5° bei 760 mm; spez. Gew. (gegen Wasser von 4°): 0,7754 bei 18°, 0,7707 bei 25°, 0,7197 bei 99° (K.). F: 20°; Kp: 270° (O.). Mischt sich mit Alkohol und Äther.

1-Chlor-hexadecan, Cetylchlorid $C_{16}H_{33}Cl = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Cetylalkohol und PCl_5 (TÜTTSCHEW, *J.* **1860**, 406). — Siedet unter Zersetzung über 289°; spez. Gew.: 0,8412 bei 12° (T.). Kp_0: 113° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* **29**, 1325).

1-Brom-hexadecan, Cetylbromid $C_{16}H_{33}Br = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Cetylalkohol und Bromphosphor (FRIDAU, *A.* **83**, 15). F: 15°.

1.2-Dibrom-hexadecan, Cetendibromid $C_{16}H_{32}Br_2 = C_{14}H_{29}\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Ceten $C_{16}H_{32}$ und Brom (KRAFFT, *B.* **17**, 1373). — Krystalle (aus Weingeist). F: 13,5°. Siedet unzersetzt bei 225—227° bei 15 mm (KRAFFT, GROSJEAN, *B.* **23**, 2353). — Beim Kochen mit alkoholischem Kali entstehen Tetradecylacetylen und Bromhexadecylen (KRAFFT, REUTER, *B.* **25**, 2245).

1.1.2.2-Tetrabrom-hexadecan, Tetradecylacetylen-tetrabromid $C_{16}H_{30}Br_4 = C_{14}H_{29}\cdot CBr_2\cdot CHBr_2$. Flüssig. Nicht unzersetzt destillierbar (KRAFFT, HEIZMANN, *B.* **33**, 3586).

1-Jod-hexadecan, Cetyljodid $C_{16}H_{33}I$. *B.* Aus Cetylalkohol und Jodphosphor (FRIDAU, *A.* **83**, 22). — Blätterige Krystalle, die bei 22° schmelzen (Fr.). Kp_{15}: 211° (korr.) (KRAFFT, *B.* **19**, 2219); Kp_0: 128° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* **29**, 1325). $D^{22,5}_4$: 1,0733. Brechungsvermögen: EIJKMAN, *R.* **12**, 181; **14**, 188.

2. ***7.8-Dimethyl-tetradecan, α.α'-Dimethyl-α.α'-dihexyl-äthan*** $C_{16}H_{34} = C_6H_{13}\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_{13}$. *B.* Beim Behandeln eines Gemisches aus sekundärem Octylbromid oder -jodid $C_6H_{13}\cdot CHI\cdot CH_3$ mit Natrium (ALECHIN, Ж. **15**, 175). — Bleibt bei —30° flüssig. Kp: 267,5—269,5° (korr.); spez. Gew.: 0,8022 bei 0°; 0,7923 bei 14° (A.). Kp: 263—265°; spez. Gew.: 0,80011 bei 18° (LACHOWICZ, *A.* **220**, 187).

3. ***Kohlenwasserstoff*** $C_{16}H_{34}$ ***von unbekannter Struktur.*** Der feste, geruchlose Bestandteil des Rosenöls besteht aus $C_{16}H_{34}$ (Reformatski, Markownikow, Ж. **24**, 685). — Geruchlose Tafeln aus Alkohol. F: 36,5—36,8°. Kp: 350—380°. Schwer löslich in Alkohol von 75°/₀.

4. ***Kohlenwasserstoff*** $C_{16}H_{34}$ ***von unbekannter Struktur.*** *V.* Im pennsylvanischen Petroleum (Mabery, *Am.* **28**, 174). — Kp_{50}: 174—175°; Kp_{760}: 274—275°. D^{20}: 0,7911. n^{20}: 1,4413.

Dichlorderivat $C_{16}H_{32}Cl_2$. *B.* Aus Petroleum-Hexadecan und Chlor (Mabery, *Am.* **28**, 175). — Kp_{16}: 205—210°. D^{20}: 1,0314.

17. Kohlenwasserstoffe $C_{17}H_{36}$.

1. ***Heptadecan, n-Heptadecan*** $C_{17}H_{36} = CH_3\cdot[CH_2]_{15}\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen der Margarinsäure (aus dem Keton $C_{19}H_{38}O$) oder des Chlorides $C_{17}H_{34}Cl_2$ (aus dem Keton $C_{15}H_{31}\cdot CO\cdot CH_3$ und PCl_5) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (Krafft, *B.* **15**, 1702). Bei der Destillation von stearinsaurem Barium mit $CH_3\cdot O\cdot Na$ im Vakuum (Mai, *B.* **22**, 2133). — F: 22,5°. Erstarrt nach dem Schmelzen großblättrig oder zu sechsseitigen Tafeln. Kp_0: 81°; Kp_{15}: 170° (Krafft, Weilandt, *B.* **29**, 1323); Kp_{30}: 187,5°; Kp_{50}: 201,5°; Kp_{100}: 223°; Kp_{760}: 303°. Spez. Gew. (gegen Wasser von 4°): 0,7766 bei 22,5° (flüssig), 0,7714 bei 30°, 0,7245 bei 99° (K.). Brechungskoeffizient: Eijkman, *R.* **15**, 57.

Ein Heptadecan, dessen Eigenschaften denen des normalen Kohlenwasserstoffes sehr ähnlich sind, fand Krafft (*B.* **21**, 2261) im Braunkohlenparaffin auf.

2. ***Kohlenwasserstoff*** $C_{17}H_{36}$ ***von unbekannter Struktur.*** *V.* Im pennsylvanischen Petroleum (Mabery, *Am.* **28**, 176, 197). — Kp_{50}: 188—189°; Kp_{760}: 288—289° (teilweise Zersetzung). D^{20}: 0,8000.

Chlorderivat $C_{17}H_{35}Cl$. *B.* Aus Heptadecan und Chlor (Mabery, *Am.* **28**, 177). — Kp_{15}: 175—177°. D^{20}: 0,8962.

18. Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{38}$.

1. ***Octadecan, n-Octadecan*** $C_{18}H_{38} = CH_3\cdot[CH_2]_{16}\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Stearinsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 240° (Krafft, *B.* **15**, 1703; vgl. dazu Mabery, *Am.* **28**, 179). Beim Behandeln von prim.-n-Nonyljodid mit Natrium (Krafft, *B.* **19**, 2221). — Krystalle (aus Alkohol). F: 28°. Kp_0: 98° (Krafft, Weilandt, *B.* **29**, 1323); Kp_{15}: 181,5°; Kp_{30}: 200°; Kp_{50}: 214,5°; Kp_{100}: 236°; Kp_{760}: 317°. Spez. Gew. (gegen Wasser von 4°): 0,7768 bei 28° (flüssig), 0,7754 bei 30°, 0,7685 bei 40°, 0,7288 bei 99° (K.). Brechungskoeffizient: Eijkman, *R.* **15**, 57.

Ein Octadecan, dessen Eigenschaften denen des normalen Kohlenwasserstoffes sehr ähnlich sind, fand Krafft (*B.* **21**, 2261) im Braunkohlenparaffin auf.

1.2-Dibrom-octadecan, Octadecylendibromid $C_{18}H_{36}Br_2 = CH_3\cdot[CH_2]_{15}\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Octadecen-(1) und Brom (Krafft, *B.* **17**, 1373). — Silberglänzende Blätter (aus Alkohol). F: 24°. Schwer löslich in Alkohol.

1-Jod-octadecan $C_{18}H_{37}I = CH_3\cdot[CH_2]_{16}\cdot CH_2I$. *B.* Aus Octadecylalkohol mit gelbem Phosphor und Jod (Schweizer, *J.* **1884**, 1193) oder besser mit HI-Gas (Krafft, *B.* **19**, 2984). — Kleine Blättchen (aus Ligroin). F: 42—43° (Sch.), 33,5° (K.). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

2. ***2-Methyl-heptadecan*** $C_{18}H_{38} = (CH_3)_2CH\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH_3$.

2.3-Dibrom-2-methylheptadecan $C_{18}H_{36}Br_2 = (CH_3)_2CBr\cdot CHBr\cdot[CH_2]_{13}\cdot CH_3$. *B.* Aus Dimethylpentadecylcarbinol und Brom bei 60° (Ipatjew, Grawe, *C.* **1901** II, 1201). — Im Vakuum nicht destillierbare Flüssigkeit. D^0: 1,162. — Verliert beim Kochen mit alkoh. Kali ein Molekül HBr und beim Erhitzen mit demselben Reagens in zugeschmolzenen Röhren auf 140—150° das zweite Molekül HBr unter Bildung eines Kohlenwasserstoffes $C_{18}H_{34}$.

3. ***Kohlenwasserstoff*** $C_{18}H_{38}$ ***von unbekannter Struktur.*** *V.* Im pennsylvanischen Petroleum (Mabery, *Am.* **28**, 177). — F: 20°. Kp_{50}: 199—200°; Kp_{760}: 300—301° (teilweise Zersetzung). D^{20}_{20}: 0,7830. n^{20}: 1,440.

Chlorderivat $C_{18}H_{37}Cl$. *B.* Aus Petroleum-Octadecan und Chlor (Mabery, *Am.* **28**, 178). — Kp_{15}: 185—190°. D^{20}: 0,9041.

19. Kohlenwasserstoffe $C_{19}H_{40}$.

1. *Nonadecan, n-Nonadecan* $C_{19}H_{40} = CH_3 \cdot [CH_2]_{17} \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen des Chlorides $C_{19}H_{38}Cl_2$ (aus dem Keton $C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot CH_3$ und PCl_5) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 240° (KRAFFT, *B.* 15, 1704). Aus Heneikosandisäure durch Destillation mit Barythydrat unter 15 mm Druck (SCHAAL, *B.* 40, 4787). — F: 32°. Kp_0: 111° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* 29, 1323); Kp_{15}: 193°; Kp_{30}: 212°; Kp_{50}: 226,5°; Kp_{100}: 248°; Kp_{760}: 330° (K.). Spez. Gew. (gegen Wasser von 4°): 0,7774 bei 32° (flüssig), 0,7720 bei 40°, 0,7323 bei 99,3° (K.). Brechungskoeffizient: EIJKMAN, *R.* 15, 57.

Ein Nonadecan mit Eigenschaften, die denen des normalen Kohlenwasserstoffes sehr ähnlich sind, fand KRAFFT (*B.* 21, 2261; 40, 4783) im Braunkohlenparaffin auf.

2. *Kohlenwasserstoff* $C_{19}H_{40}$ *von unbekannter Struktur.* *V.* Im pennsylvanischen Petroleum (MABERY, *C.* 1901 I, 649; *Am.* 28, 181). — F: 33—34°. Kp_{30}: 210° bis 212°. D_{20}^{20}: 0,7725. n: 1,4522.

20. Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{42}$.

1. *Eikosan, n-Eikosan* $C_{20}H_{42} = CH_3 \cdot [CH_2]_{18} \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des Chlorides $C_{20}H_{40}Cl_2$ (aus dem Keton $C_{13}H_{27} \cdot CO \cdot C_6H_{13}$ und PCl_5) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 240° (KRAFFT, *B.* 15, 1717). Beim Behandeln von n-Decyljodid mit Natrium (KRAFFT, *B.* 19, 2220). — F: 36,7°. Kp_{15}: 205° (K.); Kp_0: 121° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* 29, 1323). Spez. Gew. (gegen Wasser von 4°): 0,7779 bei 36,7° (flüssig), 0,7487 bei 80,2°, 0,7363 bei 99,2° (K.). Brechungskoeffizient: EIJKMAN, *R.* 15, 57.

Ein Eikosan mit Eigenschaften, die denen des normalen Kohlenwasserstoffes sehr ähnlich sind, fand KRAFFT (*B.* 21, 2261; 40, 4783) im Braunkohlenparaffin auf.

2. *Bryonan* $C_{20}H_{42}$. *V.* In den Blättern von Bryonia dioica (ETARD, *B.* 25 Ref., 287). — Nadeln. F: 69°. Kp: 400°. Unlöslich in Alkohol. — Vielleicht identisch mit Lauran (s. u.).

3. *Lauran* $C_{20}H_{42}$. *V.* Zu 0,025% im Lorbeerfett (MATTHES, SANDER, *Ar.* 246, 173). — Nadeln aus Alkohol. F: 69°. Sehr leicht löslich in kaltem Petroläther und Benzol, unlöslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem absol. Alkohol. — Vielleicht identisch mit Bryonan (s. o.).

4. *Petrosilan* $C_{20}H_{42}$. *V.* Im unverseifbaren Anteile des fetten Petersilienöles (MATTHES, HEINTZ, *C.* 1909 II, 1137). — Krystallblättchen. F: 69°.

5. *Phytan* $C_{20}H_{42}$. *B.* Aus Phytol oder Phyten bei der Reduktion mit Wasserstoff in Äther bei Gegenwart von Platinschwarz (WILLSTÄTTER, MAYER, *B.* 41, 1477, 1479). — $Kp_{9,5}$: 169,5°. D_4^0: 0,803.

21. Kohlenwasserstoffe $C_{21}H_{44}$.

1. *Heneikosan, n-Heneikosan* $C_{21}H_{44} = CH_3 \cdot [CH_2]_{19} \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des Chlorides $C_{21}H_{42}Cl_2$ [aus dem Keton $CO(C_{10}H_{21})_2$ durch PCl_5] mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 240° (KRAFFT, *B.* 15, 1718). Durch Reduktion von Heneikosen (aus Erukasäure) mit HI und rotem P im Rohr (SCHAAL, *B.* 40, 4787). — F: 40,4°. Kp_{15}: 215° (K.); Kp_0: 129° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* 29, 1323). Spez. Gew. (gegen Wasser von 4°): 0,7783 bei 40,4° (flüssig), 0,7557 bei 74,7°, 0,7400 bei 98,9° (K.). Brechungskoeffizient: EIJKMAN, *R.* 15, 57.

Ein Heneikosan mit Eigenschaften, die denen des normalen Kohlenwasserstoffes sehr ähnlich sind, fand KRAFFT (*B.* 21, 2261; 40, 4783) im Braunkohlenparaffin auf.

2. *Kohlenwasserstoff* $C_{21}H_{44}$ *von unbekannter Struktur.* *V.* Im pennsylvanischen Petroleum (MABERY, *Am.* 28, 185). — Kp_{50}: 230—231°. F: 40—41°. Leicht löslich in Äther, unlöslich in Alkohol.

22. Kohlenwasserstoffe $C_{22}H_{46}$.

1. *Dokosan, n-Dokosan* $C_{22}H_{46} = CH_3 \cdot [CH_2]_{20} \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des Chlorides $C_{22}H_{44}Cl_2$ (aus dem Keton $C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot C_6H_{13}$ durch PCl_5) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 210° (KRAFFT, *B.* 15, 1718). Bei der Elektrolyse von laurinsaurem Kalium in einer verd. alkoh. Lösung, die noch freie Laurinsäure enthält (PETERSEN, *Z. El. Ch.* 12,

143). — F: 44,4°. Kp_{15}: 224,5° (K.); Kp_0: 136,5° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* 29, 1323). Spez. Gew. (gegen Wasser von 4°): 0,7782 bei 44,4° (flüssig), 0,7549 bei 79,6°, 0,7422 bei 99,2° (K.). Löslich in ca. 25 Tln. siedendem Alkohol (P.). Brechungskoeffizient: EIJKMAN, *R.* 15, 57.

Ein Dokosan mit Eigenschaften, die denen des normalen Kohlenwasserstoffes sehr ähnlich sind, fand KRAFFT (*B.* 21, 2261; 40, 4783) im Braunkohlenparaffin auf.

2. ***Kohlenwasserstoff*** $C_{22}H_{46}$ ***von unbekannter Struktur.*** *V.* Im pennsylvanischen Petroleum (MABERY, *Am.* 28, 186). — F: 44°. Kp_{30}: 240—242°. D^{60}: 0,7796.

3. ***Kohlenwasserstoff*** $C_{22}H_{46}$ ***von unbekannter Struktur.*** *V.* Im Benzolextrakt einer sehr reinen Schwelkohle [Fraktion vom Kp_{30}: 195—220°] (HÜBNER, *Ar.* 244, 203). — Weiße Nädelchen (aus Alkohol). F: 52—53°.

23. Kohlenwasserstoffe $C_{23}H_{48}$.

1. ***Trikosan, n-Trikosan*** $C_{23}H_{48} = CH_3 \cdot [CH_2]_{21} \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des Chlorides $C_{23}H_{46}Cl_2$ [aus Lauron $(C_{11}H_{23})_2CO$ durch PCl_5] mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 240° (KRAFFT, *B.* 15, 1712). — Glänzende Blättchen (aus Äther + Alkohol). F: 47,7°. Kp_{15}: 234° (K.); Kp_0: 142,5° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* 29, 1323). Spez. Gew. (gegen Wasser von 4°): 0,7785 bei 47,7° (flüssig), 0,7570 bei 80,8°, 0,7456 bei 98,8°. Brechungskoeffizient: EYKMAN, *R.* 15, 57.

Ein Trikosan mit Eigenschaften, die denen des normalen Kohlenwasserstoffes sehr ähnlich sind, fand KRAFFT (*B.* 21, 2261; 40, 4783) im Schuppenparaffin bezw. Hartparaffin aus Braunkohlen.

Über ein Trikosan aus käuflichem Paraffin s. MABERY, *Am.* 33, 286.

2. ***Kohlenwasserstoff*** $C_{23}H_{48}$ ***von unbekannter Struktur.*** *V.* Im pennsylvanischen Petroleum (MABERY, *Am.* 28, 188). — F: 45°. Kp_{50}: 258—260°. D^{60}: 0,7897.

24. Kohlenwasserstoffe $C_{24}H_{50}$.

1. ***Tetrakosan, n-Tetrakosan*** $C_{24}H_{50} = CH_3 \cdot [CH_2]_{22} \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des Chlorides $C_{24}H_{48}Cl_2$ (aus dem Keton $C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot C_6H_{13}$ durch PCl_5) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 240° (KRAFFT, *B.* 15, 1718). — F: 51,1°. Kp_{15}: 243°; Kp_0: 145,5°. Spez. Gew. (gegen Wasser von 4°): 0,7786 bei 51,1° (flüssig), 0,7628 bei 76°, 0,7481 bei 98,9°.

Ein Tetrakosan mit Eigenschaften, die denen des normalen Kohlenwasserstoffes sehr ähnlich sind, fand KRAFFT (*B.* 40, 4783) im Hartparaffin aus Braunkohlen.

Über ein Tetrakosan aus käuflichem Paraffin s. MABERY, *Am.* 33, 287.

2. ***Kohlenwasserstoffe*** $C_{24}H_{50}$ ***aus*** pennsylvanischem ***Petroleum.***

a) Durch Destillation erhaltener Kohlenwasserstoff (MABERY, *Am.* 28, 190). — F: 48°. Kp_{50}: 272—274°. D_4^{20}: 0,7742.

b) Kohlenwasserstoff aus den in pennsylvanischen Ölquellen sich ansammelnden Massen fester Kohlenwasserstoffe (MABERY, *Am.* 33, 280). — F: 50—51°. Kp_{50}: 272—274°. D^{60}: 0,7900.

25. Kohlenwasserstoffe $C_{25}H_{52}$.

1. ***Pentakosane*** $C_{25}H_{52}$ ***aus Paraffin.***

Aus Braunkohlen-Hartparaffin (KRAFFT, *B.* 40, 4783). — F: 53,8—54°. Kp_0: 152,5°. D (eben flüssig): 0,7785.

Aus käuflichem Paraffin (MABERY, *Am.* 33, 288). — F: 54°. Kp_{40}: 282—284°. D^{20}: 0,7911; D^{60}: 0,7854.

2. ***Kohlenwasserstoff*** $C_{25}H_{52}$ ***aus*** pennsylvanischem ***Petroleum*** (MABERY, *Am.* 28, 192). — F: 53—54°. Kp_{50}: 280—282°.

26. Kohlenwasserstoffe $C_{26}H_{54}$.

1. ***Hexakosan, n-Hexakosan*** $C_{26}H_{54} = CH_3 \cdot [CH_2]_{24} \cdot CH_3$. *B.* Bei der Elektrolyse von myristinsaurem Kalium in einer verdünnten alkoh. Lösung, die noch freie Myristinsäure enthält (PETERSEN, *Z. El. Ch.* 12, 144). — Schuppenförmige Krystalle (aus Benzol). F: 56,6°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

Aus Braunkohlen-Hartparaffin isolierte KRAFFT (*B.* 40, 4783) ein Hexakosan $C_{26}H_{54}$ vom F: 56,8—57°; Kp_0: 160°; D (eben flüssig): 0,7787.

Aus käuflichem Paraffin isolierte MABERY (*Am.* 33, 288) ein Hexakosan $C_{26}H_{54}$ vom F: 55—56°; Kp_{40}: 294—296°; D^{60}: 0,7938; D^{90}: 0,7879.

2. ***Kohlenwasserstoffe*** $C_{26}H_{54}$ ***aus Petroleum.***
Aus pennsylvanischem Petroleum. F: 58°. Kp_{50}: 292—294°. D^{60}: 0,7977 (MABERY, *Am.* 28, 193).
Aus japanischem Petroleum (Fraktion vom Kp_{30}: 265—270°). F: 73° (MABERY, TAKANO, *Am.* 25, 304).

3. ***Kohlenwasserstoff*** $C_{26}H_{54}$ ***aus Cerotinsäure.*** *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei der Destillation von Cerotinsäure (NAFZGER, *A.* 224, 236). — Paraffinartige, ziemlich weiche Masse. F: 44°.

27. Kohlenwasserstoffe $C_{27}H_{56}$.

1. ***Heptakosan, n-Heptakosan*** $C_{27}H_{56} = CH_3\cdot[CH_2]_{25}\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen des Chlorides $C_{27}H_{54}Cl_2$ [aus $(C_{13}H_{27})_2CO$ und PCl_5] mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 240° (KRAFFT, *B.* 15, 1713). — F: 59,5°. Kp_{15}: 270° (K.); Kp_0: 172° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* 29, 1323). Spez. Gew. (gegen Wasser von 4°): 0,7796 bei 59,5° (flüssig), 0,7659 bei 80,8°, 0,7545 bei 99°. Fast unlöslich in Alkohol, ziemlich löslich in Äther.
Kohlenwasserstoffe $C_{27}H_{56}$, die wohl identisch mit normalem Heptakosan sind, finden sich: im Bienenwachs (SCHWALB, *A.* 235, 117); in der Lippia scaberrima neben anderen Produkten (POWER, TUTIN, *Ar.* 245, 340); im Blatt der Kentucky- und Virginiatabake (THORPE, HOLMES, *Soc.* 79, 982).
Ein Heptakosan mit Eigenschaften, die denen des aus $C_{27}H_{54}Cl_2$ gewonnenen normalen Kohlenwasserstoffes sehr ähnlich sind, fand KRAFFT (*B.* 40, 4783) im Hartparaffin aus Braunkohlen. F: ca. 59,4°. Kp_0: 167°. D (eben flüssig): 0,7789.

2. ***Kohlenwasserstoff*** $C_{27}H_{56}$ (?) ***von unbekannter Struktur.*** *V.* Im Neroli-Öl (E. u. H. ERDMANN, *B.* 32, 1214). — Silberglänzende Blättchen. F: 54—56°.

28. Kohlenwasserstoffe $C_{28}H_{58}$.

1. ***Oktakosane*** $C_{28}H_{58}$ ***aus Paraffin.***
Aus Braunkohlen-Hartparaffin (KRAFFT, *B.* 40, 4783). — F: ca. 61,6°. Kp_0: 173,5°. D (eben flüssig): 0,7792.
Aus käuflichem Paraffin (MABERY, *Am.* 30, 289). — F: 60°. Kp_{40}: 316—318°.

2. ***Kohlenwasserstoff*** $C_{28}H_{58}$ ***aus*** pennsylvanischem ***Petroleum*** (MABERY, *Am.* 28, 195). — F: 60°. Kp_{50}: 310—312°. D^{70}: 0,7945.

3. ***Kohlenwasserstoff*** $C_{28}H_{58}$ ***aus Chrysalidenöl.*** *V.* Im Unverseifbaren des Chrysalidenöls, neben einem anderen Paraffin und cholesterinartigen Verbindungen (MENOZZI, MORESCHI, *R. A. L.* [5] 17 I, 100). — Blättchen (aus Äther). F: 62,5°. Kp_{15}: 270°.

4. ***Kohlenwasserstoff*** $C_{28}H_{58}$ ***aus Haschisch*** (S. FRÄNKEL, *A. Pth.* 49, 274). — F: 70°.

29. Nonakosane $C_{29}H_{60}$.

V. In Paraffin.
Aus Braunkohlen-Hartparaffin isolierte KRAFFT (*B.* 40, 4783) Nonakosan vom F: 63,6—64,1°; Kp_0: 179°; D (eben flüssig): 0,7797.
Aus käuflichem Paraffin isolierte MABERY (*Am.* 33, 289) Nonakosan vom F: 62° bis 63°; Kp_{40}: 346—348°.

30. Kohlenwasserstoffe $C_{30}H_{62}$.

1. ***Triakontan, n-Triakontan*** $C_{30}H_{62} = CH_3\cdot[CH_2]_{28}\cdot CH_3$. *B.* Bei der Elektrolyse von palmitinsaurem Kalium in einer verdünnten alkoh. Lösung, die noch freie Palmitinsäure enthält (PETERSEN, *Z. El. Ch.* 12, 144). — Krystalle (aus Äther oder Benzol). F: 66,1°.
Ein Triakontan mit Eigenschaften, die denen des normalen Kohlenwasserstoffes ähnlich sind, fand KRAFFT (*B.* 40, 4783) im Braunkohlen-Hartparaffin. — F: 65,6°. Kp_0: 186°; D: 0,7797 (eben flüssig).

2. ***Stammkohlenwasserstoff*** $C_{30}H_{62}$ ***des Myricylalkohols.***
Myricylchlorid $C_{30}H_{61}Cl$. *B.* Aus Myricylalkohol und PCl_5 (PIEVERLING, *A.* 183, 348). — Scheidet sich (aus Ligroin) in amorphen Flocken aus. F: 64,5°.
Myricyljodid $C_{30}H_{61}I$. *B.* Aus Myricylalkohol und Jodphosphor (PIEVERLING, *A.* 183, 347). — Blättchen. F: 69,5°.

31. Kohlenwasserstoffe $C_{31}H_{64}$.

1. ***Hentriakontan, n-Hentriakontan*** $C_{31}H_{64} = CH_3 \cdot [CH_2]_{29} \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des Chlorides $C_{31}H_{62}Cl_2$ [aus Palmiton $(C_{15}H_{31})_2CO$ durch PCl_5] mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 240° (KRAFFT, *B.* 15, 1714). — F: 68,1° (K.). Kp_{15}: 302°; Kp_0: 199° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* 29, 1323). Spez. Gew. (gegen Wasser von 4°): 0,7808 bei 68,1° (flüssig), 0,7730 bei 80,8°, 0,7619 bei 98,8°. Ziemlich schwer löslich in Äther (K.).

Kohlenwasserstoffe $C_{31}H_{64}$, die mehr oder weniger wahrscheinlich als identisch mit n-Hentriakontan betrachtet werden können, finden sich: Im Bienenwachs (SCHWALB, *A.* 235, 117); in den Samen von Brucea sumatrana Roxb. (POWER, LEES, *C.* 1903 II, 893); in den Blättern von Olea Europaea (POWER, TUTIN, *Soc.* 93, 894); in der Lippia scaberrima, neben anderen Produkten (POWER, TUTIN, *Ar.* 245, 342); in Micromeria Chamissonis Greene (POWER, SALWAY, *Am. Soc.* 30, 255); im Blatt der Kentucky- und Virginiatabake (THORPE, HOLMES, *Soc.* 79, 982); in den Blättern von Morinda longiflora (BARROWCLIFF, TUTIN, *Soc.* 91, 1916); in Blättern und Blüten von Grindelia robusta (POWER, TUTIN, *C.* 1906 II, 1623); in den Blättern von Gymnena sylvestre (Br.) (POWER, TUTIN, *C.* 1904 II, 1418).

Eine Hentriakontan-Fraktion mit Eigenschaften, die denen des normalen Kohlenwasserstoffes sehr ähnlich sind, isolierte KRAFFT (*B.* 40, 4783) aus Braunkohlen-Hartparaffin. — F: 68,4°. Kp_0: 193,5°. D (eben flüssig): 0,7799.

2. ***Kohlenwasserstoff*** $C_{31}H_{64}$ aus den in pennsylvanischen Ölquellen sich ansammelnden Massen fester Kohlenwasserstoffe (MABERY, *Am.* 33, 281). — F: 66°. Kp_{30}: 316—318°. D^{70}: 0,7997.

32. Kohlenwasserstoffe $C_{32}H_{66}$.

1. ***Dotriakontan, n-Dotriakontan, Dicetyl*** $C_{32}H_{66} = CH_3 \cdot [CH_2]_{30} \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von Cetyljodid $C_{16}H_{33}I$ in Äther-Alkohol mit Natriumamalgam (LEBEDEW, Ж. 16 [2], 299; SORABJI, *Soc.* 47, 39; KRAFFT, *B.* 19, 2219). — Krystallisiert. F: 70,5°. Unzersetzt destillierbar. Kp_{15} (i. D.): 310° (K.); Kp_0: 205° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* 29, 1323). Über die Flüchtigkeit im Vakuum s. HANSEN, *B.* 42, 213. Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Ligroin; löslich in kochendem Äther; leicht löslich in kochendem Eisessig. $D^{76,4}$: 0,7754. $n_\alpha^{76,4}$: 1,43094; $n_\beta^{76,4}$: 1,43859; $n_\gamma^{76,4}$: 1,44299 (EIJKMAN, *C.* 1907 II, 1209).

Ein Dotriakontan mit Eigenschaften, die denen des normalen Kohlenwasserstoffes sehr ähnlich sind, fand KRAFFT (*B.* 40, 4783) im Hartparaffin aus Braunkohlen. — F: 69,8°. Kp_0: 201°. D (eben flüssig): 0,7798.

2. ***Kohlenwasserstoff*** $C_{32}H_{66}$ aus den in pennsylvanischen Ölquellen sich ansammelnden Massen fester Kohlenwasserstoffe (MABERY, *Am.* 33, 282). — F: 67° bis 68°. Kp_{30}: 328—330°. D^{75}: 0,8005.

33. Ein Tritriakontan $C_{33}H_{68}$

wurde von KRAFFT (*B.* 40, 4783) aus Braunkohlen-Hartparaffin durch Fraktionierung isoliert. — F: 71,8°. Kp_0: 208°. D (eben flüssig): 0,7801.

34. Kohlenwasserstoffe $C_{34}H_{70}$.

1. ***Tetratriakontan, n-Tetratriakontan*** $C_{34}H_{70} = CH_3 \cdot [CH_2]_{32} \cdot CH_3$. *B.* Bei der Elektrolyse von stearinsaurem Kalium in einer verd. alkoh. Lösung, die noch freie Stearinsäure enthält (PETERSEN, *Z. El. Ch.* 12, 144). — Krystalle (aus Äther). F: 72,9°.

Ein Tetratriakontan mit Eigenschaften, die denen des normalen Kohlenwasserstoffes sehr ähnlich sind, isolierte KRAFFT (*B.* 40, 4783) aus Braunkohlen-Hartparaffin. — F: ca. 73°. Kp_0: 215°. D (eben flüssig): 0,7806.

2. ***Kohlenwasserstoff*** $C_{34}H_{70}$ aus den in pennsylvanischen Ölquellen sich ansammelnden Massen fester Kohlenwasserstoffe (MABERY, *Am.* 33, 284). — F: 71° bis 72°. Kp_{30}: 366—368°. D^{80}: 0,8009.

35. Kohlenwasserstoffe $C_{35}H_{72}$.

1. ***Pentatriakontan, n-Pentatriakontan*** $C_{35}H_{72} = CH_3 \cdot [CH_2]_{33} \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen des Chlorides $C_{35}H_{70}Cl_2$ [aus Stearon $(C_{17}H_{35})_2CO$ und PCl_5] mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 240° (KRAFFT, *B.* 15, 1715). — F: 74,7°. Kp: 331° bei 15 mm. Spez.

Gew. (gegen Wasser von 4°): 0,7816 bei 74,7° (flüssig), 0,7775 bei 80,8°, 0,7664 bei 99,2°. Schwer löslich in kochendem Äther.

Kohlenwasserstoffe $C_{35}H_{72}$, die vermutlich identisch mit n-Pentatriakontan sind, finden sich: In der Hundspetersilie (Aethusa Cynapium L.) (POWER, TUTIN, *Am. Soc.* 27, 1467); in den Blättern von Eriodictyon californicum Hooker u. Arnott [syn. E. glutinosum Benth.] (FRANK, TUTIN, *C.* 1907 II, 916); in den Blättern und der Rinde von Olea Europaea (POWER, TUTIN, *Soc.* 93, 893, 909).

Ein Pentatriakontan mit Eigenschaften, die denen des normalen Kohlenwasserstoffes sehr ähnlich sind, fand KRAFFT (*B.* 40, 4783) im Hartparaffin aus Braunkohlen. — F: ca. 74°; Kp_0: 222°; D (eben flüssig): 0,7813.

2. *Kohlenwasserstoff* $C_{35}H_{72}$ aus den in pennsylvanischen Ölquellen sich ansammelnden Massen fester Kohlenwasserstoffe (MABERY, *Am.* 33, 284). — F: 76°. Kp_{50}: 380—384°. D^{80}: 0,8052.

36. Ein Hexatriakontan $C_{36}H_{74}$

wurde von KRAFFT (*B.* 40, 4783) aus Braunkohlen-Hartparaffin durch Fraktionierung isoliert. — F: ca. 76°. Kp_0: ca. 230°. D (eben flüssig): 0,7819.

37. Ein Kohlenwasserstoff $C_{38}H_{78}$

ist das Mineral Hatchettin (von blättriger Struktur und perlweißer Farbe). F: 79,4°. E: 78,9°. D: 0,961. Es kommt auch im Ozokerit vor (MOROZEWICZ, *C.* 1909 I, 1113).

38. Kohlenwasserstoff $C_{60}H_{122}$.

[Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch bestimmt (STRUVE, *A.* 362, 123).] *B.* Beim Erhitzen von (10 Tln.) Myricyljodid mit (1 Tl.) Kalium auf 130—140° (HELL, HÄGELE, *B.* 22, 504; STRUVE, *A.* 362, 123). — Pulver (aus Benzol). F: 101—102°. Nicht unzersetzt flüchtig. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol und Äther, etwas leichter in Ligroin und Eisessig, am meisten in Chloroform und Benzol.

39. Ein Kohlenwasserstoff C_nH_{2n+2}

von den Eigenschaften eines Grenzkohlenwasserstoffes findet sich in den Blüten von Chrysanthemum cinerariaefolium (ZUCO, *G.* 19, 210). — Perlmutterglänzende Schuppen. F: 64°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol.

Paraffin (Paraffin des Handels). Nähere Angaben über Vorkommen, Darstellung, Eigenschaften und Verwendung s. z. B.: GRAEFE in ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. III [Berlin-Wien 1916], S. 1, 17, 22. — ENGLER, v. HÖFER, Das Erdöl, Bd. I [Leipzig 1913], S. 250 ff.; Bd. III [1911], S. 557 ff., 1114 ff.; Bd. IV [1916], S. 672. — HERZOG, Chemische Technologie der organischen Verbindungen [Heidelberg 1912], S. 15, 21 ff.

Paraffin ist ein Produkt der „Schwelerei" von Braunkohlen, bituminösen Schiefern, Bogheadkohle, Torf usw.; es ist enthalten in dem Teer, der bei der trocknen Destillation dieser Rohstoffe abgeschieden wird. Der rohe Teer wird, vielfach unter vermindertem Druck, einer systematischen Fraktionierung unterworfen, deren Zwischen- und Endprodukte durch Behandeln mit Schwefelsäure und Natronlauge von Beimengungen (z. B. dem Phenole enthaltenden Kreosot) befreit werden. Nach Scheidung von den leichter flüchtigen Bestandteilen (Braunkohlenbenzin oder „Photogen", Solaröl, Putzöl und verschiedene Schweröle) wird das Paraffin durch Krystallisation unter künstlicher Abkühlung vom Öl abgesondert und durch Waschen mit Benzin, Pressen und Entfärben gereinigt. — Große Mengen von Paraffin werden aus den hochsiedenden Fraktionen mancher Petroleumsorten gewonnen, aus denen es ebenfalls durch Krystallisation abgeschieden wird. — Über Vorkommen von Paraffin in einer Lava s. SILVESTRI, *G.* 7, 1; 12, 9.

Das Paraffin wird je nach seiner Beschaffenheit als Weich- oder Hartparaffin bezeichnet. Es ist eine weiße, wachsähnliche oder durchscheinende, geruch- und geschmacklose Masse. Der Erstarrungspunkt (zur Bestimmung vgl. TH. FISCHER, *Z. Ang.* 19, 1323) der verschiedenen Sorten schwankt zwischen 30° und 80°, meist zwischen 40° und 56°, das spezifische Gewicht beträgt ca. 0,869—0,943. Paraffin ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Benzin, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, gut auch in Äther und Benzol.

Paraffin besteht ganz vorwiegend aus hochmolekularen Grenzkohlenwasserstoffen, denen nur wenig ungesättigte Kohlenwasserstoffe und häufig sauerstoffhaltige Produkte (Entfernung derselben durch Erhitzen mit Natrium: LIPPMANN, HAWLICZEK, *B.* **12**, 70) beigemischt sind. Durch Destillation unter stark vermindertem Druck bezw. im Hochvakuum wurden aus Paraffinen konstant siedende Fraktionen abgeschieden, deren Eigenschaften sehr angenähert dieselben sind, wie die der normalen Methan-Homologen $C_{17}H_{36}$ bis $C_{36}H_{74}$ (KRAFFT, *B.* **21**, 2256; **40**, 4779; s. auch MABERY, *Am.* **33**, 285, 291).

In verschlossenen Gefäßen einer hohen Temperatur ausgesetzt, spaltet sich Paraffin, unter Abgabe von wenig Gasen, in Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} und C_nH_{2n+2} der fünften bis elften C-Reihe und noch höhere, feste, nicht unzersetzt flüchtige Homologe (THORPE, YOUNG, *A.* **165**, 1). Durch längeres Erhitzen auf 150° an der Luft färbt sich Paraffin braun, unter Sauerstoffabsorption (BOLLEY, TUCHSCHMID, *Z.* **1868**, 500); letztere erfolgt schon bei 120° (JAZUKOWITSCH, *B.* **8**, 768). Gegen chemische Agenzien ist Paraffin sehr indifferent; wäßr. Chlorwasserstoffsäure wirkt nicht ein, ebensowenig gasförmige bei 50° bis 100°; rauchende Schwefelsäure bewirkt keine Sulfurierung. Brom wirkt im Sonnenlicht und in der Hitze substituierend, unterchlorige Säure wirkt nicht ein (GILL, MEUSEL, *Z.* **1869**, 65). Chlor wirkt in der Hitze unter Bildung von Substitutionsprodukten (BOLLEY, *A.* **106**, 230). Bei der Einw. von PCl_5 in der Hitze auf aus Alkohol umkrystallisiertes Braunkohlenparaffin erhielten LIPPMANN, HAWLICZEK (*B.* **12**, 69) $C_{20}H_{40}Cl_2$, das leicht HCl abspaltet. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Cerotinsäure und andere feste und flüssige Fettsäuren, besonders Essigsäure (G., M.). Oxydation mit Salpetersäure unter verschiedenen Bedingungen: HOFSTÄDTER, *A.* **91**, 326; FILIPPUZZI, *J.* **1855**, 630; GILL, MEUSEL, *Z.* **1869**, 65. Rauchende Salpetersäure liefert Paraffinsäure $C_{24}H_{48}O_2$ neben niederen Fettsäuren, deren Nitroprodukten, Korksäure (POUCHET, *B.* 7, 1453; *Bl.* [2] **23**, 111). Salpeter-Schwefelsäure (WILLIGK, *B.* **3**, 138) erzeugt durch 60-stdg. Einw. bei 90° nach CHAMPION, PELLET (*J.* **1872**, 352) eine ebenfalls „Paraffinsäure" genannte Verbindung $C_{13}H_{26}O_5N$ (bei —10° erstarrendes Öl; D^{14}: 1,14), von der einige wenig charakterisierte Salze und Abkömmlinge erhalten wurden. Einw. von Schwefelsäure (D: 1,84) auf höher schmelzende Paraffine in der Wärme: ISTRATI, MICHAILESCU, *C.* **1904** II, 1447.

Hartparaffin wird hauptsächlich in der Kerzenfabrikation verarbeitet, minderwertige Weichparaffine dienen zum Tränken der Zündhölzer, ferner findet Paraffin als Isolationsmittel in der Elektrotechnik, zum Imprägnieren der verschiedensten Stoffe und zu manchen Spezialzwecken Anwendung. Künstliches Vaselin ist eine Mischung von Paraffin mit schwerem Paraffinöl.

Erdöle siehe Syst. No. 4723.

Ozokerit siehe Syst. No. 4723.

B. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}

(Alkene, Alkylene oder Olefine).

Zur *Nomenklatur* s. S. 51.

V. Gemische von Alkylenen finden sich häufig in Produkten, welche auf pyrogenem Wege entstanden sind (Leuchtgas, Teerarten, gewissen Petroleumsorten usw.). Vgl. hierüber z. B.: LE BEL, *Bl.* [2] **18**, 164. — THORPE, YOUNG, *A.* **165**, 1. — BROCHET, *C. r.* **114**, 601. — HEUSLER, *B.* **28**, 496. — ENGLER, *B.* **30**, 2915. — AHRENS, *C.* **1906** I, 510. — MABERY, QUAYLE, *Am.* **35**, 424. — BALBIANO, PAOLINI, *G.* **36** I, 251. — Über Vorkommen in Petroleumsorten s. ENGLER, v. HÖFER, Das Erdöl [Leipzig 1913], Bd. I, S. 270 ff.

B. Gemische von Alkylenen entstehen beim Auflösen von Gußeisen in Salzsäure; vgl.: HAHN, *A.* **129**, 57; WILLIAMS, *J.* **1873**, 299; CLOËZ, *J.* **1874**, 304. — Bildungsgeschwindigkeit gasförmiger Alkene bei der Einw. von alkoh. Alkali auf Alkylhalogenide: BRUSSOW, *C.* **1900** I, 1063.

Über Regelmäßigkeiten, welche bei den Additions-Reaktionen der Alkylene — besonders der Addition von Halogenwasserstoff — sich bezüglich des strukturellen Verlaufes und der Leichtigkeit der Addition erkennen lassen, vgl.: MICHAEL, *J. pr.* [2] **60**, 443; *B.* **39**, 2138; IPATJEW, OGONOWSKY, *B.* **36**, 1988; IPATJEW, DECHANOW, *C.* **1904** II, 691; MICHAEL, BRUNEL, *Am.* **41**, 118. — Vergleichende Untersuchungen über die Hydratation der Alkylene durch wäßrige Oxalsäure-Lösung: MIKLASCHEWSKY, *B.* **24** Ref., 269.

Vergleichende Untersuchungen über die Oxydation mit Kaliumpermanganat und mit Chromsäure: O. u. F. ZEIDLER, *A.* **197**, 243. — G. WAGNER, *B.* **21**, 1230.

1. Methylen CH_2.

Vergebliche Versuche zur Darstellung: PERROT, *A.* 101, 375; BUTLEROW, *A.* 111, 250; 120, 356. — Annahme als Zwischenprodukt von Reaktionen: NEF, *A.* 270, 267; 298, 269; *Am. Soc.* 26, 1568; s. auch BONE, COWARD, *Soc.* 93, 1202; ORLOW, *C.* 1909 I, 735; *B.* 42, 893.

2. Äthen, Äthylen (Vinylwasserstoff, früher auch „ölbildendes Gas", Ätherin, Elayl, Vine genannt) $C_2H_4 = CH_2{:}CH_2$.

Zur Geschichte des Äthylens und seiner Rolle in der Entwicklung der organischen Chemie vgl. z. B.: KOPP, Geschichte der Chemie, Bd. III [Braunschweig 1845], S. 298 ff.; A. LADENBURG, Vorträge über die Entwicklungsgeschichte der Chemie, 4. Aufl. [Braunschweig 1907], S. 128, 139, 144, 256, 278, 306.

Vorkommen. Vgl. S. 179 und unter Bildung sub a).

Bildung. a) Durch pyrogene Prozesse bildet sich sehr häufig Äthylen, so z. B. aus dem Dampf des Alkohols und Diäthyläthers (siehe sub c), des Äthylacetats (OPPENHEIM, PRECHT, *B.* 9, 325), beim Erhitzen von Natriumäthylat auf höhere Temperaturen (MERZ, WEITH, *B.* 6, 1517; NEF, *A.* 318, 177; OECHSNER DE CONINCK, CHAUVENET, *C.* 1907 I, 1398) und bei der trocknen Destillation vieler anderer organischer Stoffe; es findet sich daher im Leuchtgas (gegen 4 %), in Kokereigasen, in Ölgas usw. Auch aus Äthan und Acetylen entsteht C_2H_4 durch thermische Zers. bei nicht zu hohen Temperaturen (BONE, COWARD, *Soc.* 93, 1212, 1222; siehe auch sub b).

b) Durch Hydrierung von Acetylen: auf elektrolytischem Wege (BILLITZER, *M.* 23, 209); beim Einleiten in ammoniakalische, mit NH_4Cl versetzte Chromosulfatlösung (BERTHELOT, *A. ch.* [4] 9, 401); bei der Einw. auf Natriumammonium: $3C_2H_2 + 2NH_3Na = C_2Na_2 \cdot C_2H_2 + C_2H_4 + 2NH_3$ (MOISSAN, *C. r.* 127, 914); beim Behandeln von Acetylenkupfer mit Zink und Ammoniak (BERTHELOT, *C. r.* 50, 808). Auch beim Erhitzen eines Gemisches von Acetylen und Wasserstoff ist Bildung von Äthylen beobachtet worden (B., *A. ch.* [4] 9, 438). Die katalytische Hydrierung von Acetylen in Gegenwart von reduziertem Nickel (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* 128, 1173) [auch in Gegenwart von Kupfer (S., S., *C. r.* 130, 1559), Eisen (S., S., *C. r.* 130, 1629), Platinschwarz (S., S., *C. r.* 131, 40)] führt leicht bis zum Äthan und verläuft infolge von Kondensationen kompliziert, vermag aber neben anderen Produkten Äthylen zu liefern; vgl. hierzu auch: S., S., *C. r.* 131, 187, 267; *Bl.* [3] 25, 678. Reduktion von entstehendem C_2H_2 zu Äthylen durch nascierenden Wasserstoff erfolgt bei der Einw. von Wasser auf ein Gemisch von Bariumcarbid und Bariumsilicid (TUCKER, MOODY, *C.* 1901 II, 1200).

c) Durch Wasser-Abspaltung aus Äthylalkohol (bezw. Diäthyläther): Beim Behandeln von Äthylalkohol mit konzentrierter Schwefelsäure (DEIMANN, TROOSTWYK, BONDT, LOUWRENBURGH, CRELLS *Chemische Annalen* 1795 [2] 195, 310, 430). Vgl. auch S. 181 unter Darst. Theorie der Bildung aus Alkohol + H_2SO_4: KREMANN, *M.* 31, 211. — Bei der pyrogenetischen Zers. des Äthylalkohols (IPATJEW, *B.* 34, 3579) durch Zinkstaub bei ca. 300—350° (JAHN, *B.* 13, 988; vgl. NEF, *A.* 318, 201; IPATJEW) und in Gegenwart verschiedener Kontaktmassen (IP.). Siehe darüber auch S. 181 unter Darst. Besonders wurde untersucht die Bildung von Äthylen beim Leiten von Alkoholdämpfen über fein pulverisierte, gereinigte Tierkohle bei 350—400° [nebenbei entstehen Wasser, Methan und Formaldehyd] (SENDERENS, *C. r.* 144, 382); über gefällte, gelinde erhitzte Tonerde oder gefällte, gelinde erhitzte Kieselerde bei 300—400° (SE., *C. r.* 146, 126; *Bl.* [4] 1, 691 Anm. 1. 695; 3, 197, 823); über Al_2O_3, Thorerde ThO_2 oder blaues Wolframoxyd bei 340° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 147, 108); über auf 300° erhitzte Tonkugeln (BOUVEAULT, *Bl.* [4] 3, 118); über Gips oder Aluminiumsilicat bei 420° [der Gips darf nicht bei zu hoher Temperatur entwässert worden sein] (SENDERENS, *Bl.* [4] 3, 634); über $AlPO_4$ bei 380° (SENDERENS, *C. r.* 144, 1110; *Bl.* [4] 1, 691). — Bildung von Äthylen durch Dehydratation von Äthylalkohol erfolgt indirekt beim Erhitzen von Benzoesäure- oder Stearinsäure-äthylester im geschlossenen Rohr auf 330° (COLSON, *C. r.* 147, 1054). — Auch aus Diäthyläther bildet sich durch Verlust von Wasser Äthylen, z. B. beim Überleiten von Äther über gefällte, unterhalb Rotglut entwässerte Tonerde bei etwa 300° (SENDERENS, *C. r.* 146, 1212; *Bl.* [4] 3, 824) sowie bei der pyrogenetischen Zers. über verschiedenen anderen Kontaktmassen (NEF, *A.* 318, 198). Siehe ferner unter: Chemisches Verhalten des Diäthyläthers (Syst. No. 21).

d) Aus Halogenderivaten, besonders der C_2-Reihe: Entsteht in glatter Reaktion aus Äthylchlorid oder -bromid beim Leiten durch leere oder mit Bimsstein gefüllte Glasröhren bei 500—600° (NEF, *A.* 318, 13). Beim Überleiten von Äthyljodid über reduziertes, auf ca. 360° erhitztes Nickel in Gegenwart von überschüssigem Wasserstoff (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 138, 408). Durch Überleiten von Äthylchlorid über $BaCl_2$ oder die Chloride anderer zweiwertiger Metalle bei 260—300° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 141, 238). Aus Äthyljodid oder (vgl. NEF, *A.* 309, 130) -bromid durch Erhitzen mit alkoholischem

Kali (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 166; vgl. dazu BRUSSOW, *C.* 1900 I, 1063) oder Natriumäthylatlösung (N.), neben Diäthyläther. Aus Äthyljodid durch PbO bei 220—225° (ELTEKOW, *B.* 11, 414). — Aus Äthylidenchlorid und Natrium (TOLLENS, *A.* 137, 311). — Aus C_2Cl_4 und C_2Cl_6, auch aus CCl_4, beim Erhitzen mit Wasserstoff auf Rotglut über Bimsstein (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 51, 52; *A.* 108, 199). — Aus Äthylendibromid durch Erhitzen mit Kupfer, Wasser und Jodkalium auf 275° (BERTHELOT). Aus Äthylendijodid mit Hg und Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temp. (B., *A. ch.* [3] 43, 391). Durch Einw. von Alkalimetallammoniumverbindungen auf Äthylendichlorid in flüssigem Ammoniak (CHABLAY, *C. r.* 142, 94). — Aus Glykolbromhydrin durch Einw. von Zinkstaub und Alkohol (MOKIJEWSKI, *C.* 1899 I, 591).

e) Verschiedene Bildungsweisen: Bei der Zersetzung von Urancarbid (MOISSAN, *Bl.* [3] 17, 15) und anderen Carbiden mit Wasser (neben anderen gasförmigen, flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen und · Wasserstoff). Beim Überleiten eines Gemenges von CS_2 und H_2S (oder PH_3) über rotglühendes Kupfer (BERTHELOT, *A.* 108, 194); ebenso aus $CS_2 + H_2S$, gemischt mit CO, über glühenden Eisenspänen (BERTHELOT). Neben Propylen aus CCl_4 und Zinkäthyl: $2\,CCl_4 + 3\,Zn\,(C_2H_5)_2 = 2\,C_2H_4 + 2\,C_3H_6 + 2\,C_2H_5Cl + 3\,ZnCl_2$ (BEILSTEIN, RIETH, *A.* 124, 242). Bei der Elektrolyse von bernsteinsaurem Kalium, in geringerer Menge auch von methyl-malonsaurem Kalium (PETERSEN, *Ph. Ch.* 33, 701, 702). Aus Wasserstoff und Kohlenoxyd bei 95—100° in Gegenwart von mit Nickel und Palladium imprägnierter Kontaktsubstanz (ORLOW, *C.* 1909 I, 735; *B.* 42, 893). Entsteht neben Formaldehyd, Wasser und anderen Alkylenen bei der gemäßigten Verbrennung von Isopentan und Hexan, auch von Isobutylalkohol über glühendem Platin (v. STEPSKI, *M.* 23, 773). Bei Explosion des Azomethans durch den elektrischen Funken, neben Methan und anderen Produkten (THIELE, *B.* 42, 2579). Bei der Oxydation von Cyclopropylamin mit Chromsäure, neben CO_2 (KISHNER, *C.* 1905 I, 1704).

Darst. Man bringt in einen Kolben von 2—3 l Inhalt 25 g Alkohol und 150 g Schwefelsäure (beim Arbeiten mit größeren Mengen setzt man Seesand hinzu), erhitzt vorsichtig auf 160—170° und läßt ein Gemisch von 1 Gew.-Tl. Alkohol und 2 Gew.-Tln. H_2SO_4 nachtropfen. Das Gas wird durch H_2SO_4, Natronlauge und wieder H_2SO_4 gewaschen (ERLENMEYER, BUNTE, *A.* 168, 64; 192, 244). Das so erhaltene Äthylen enthält in geringer Menge eine leicht kondensierbare Beimengung, welche zurückbleibt, wenn man das Äthylen verflüssigt und dann gegen —80° wieder verdampft. Das aus Alkohol durch Einw. von Borsäureanhydrid (vgl. EBELMEN, *J. pr.* [1] 37, 353) bereitete Äthylen ist dagegen frei von solchen Beimengungen (VILLARD, *A. ch.* [7] 10, 389). — Man erhitzt 120 g sirupöse Phosphorsäure allmählich auf 220°, füllt nach beendeter Entwässerung in einen Kolben und läßt, indem man die Temp. auf 210—220° hält, tropfenweise Alkohol hinzufließen (NEWTH, *Soc.* 79, 915; vgl. GATTERMANN, Die Praxis des org. Chemikers, 12. Aufl. [Leipzig 1914], S. 182). — Man leitet Dämpfe von Alkohol durch 600° heiße, mit Stücken von Graphittiegelmasse beschickte Röhren (IPATJEW, *B.* 35, 1059) oder über erhitztes Aluminiumoxyd etwas oberhalb 350° (I., *B.* 36, 1994). Letzteres Verfahren hat in der Technik Anwendung gefunden. — Zur Darstellung kleiner Mengen reinen Äthylens erwärmt man eine alkoholische Lösung von Äthylenbromid mit gekörntem Zink (GLADSTONE, TRIBE, *B.* 7, 365; TOMMASI, *Bl.* [2] 21, 549; SSABANEJEW, Ж. 9, 33). — Völlig reines Äthylen wird durch fraktionierte Destillation des verflüssigten Gases hergestellt.

Eigenschaften. Farbloses Gas von erstickendem, ätherartigem Geruch; brennbar mit leuchtender Flamme. Aus Alkohol + H_2SO_4 dargestelltes Äthylen wird flüssig bei +1° und 45 Atmosphären, bei 4° und 50 Atmosphären, bei 8° und 56 Atmosphären, bei 10° und 60 Atmosphären Druck (CAILLETET, *C. r.* 94, 1224; ältere Angaben s. FARADAY, *Gm.* I, 522). Dampfspannung reinen Äthylens: bei —104° 1,0 Atm., bei —85°: 2,85 Atm., bei —60°: 7,5 Atm., bei —30°: 18,7 Atm., bei 0°: 40,2 Atm., bei 6°: 46,1 Atm., bei 9,9°: 50,1 Atm. (VILLARD, *A. ch.* [7] 10, 395). Dampfdruckkurve: HUNTER, *C.* 1906 II, 485. Kp: —105° (CAILLETET, *C. r.* 94, 1224), —102° bis —103° (S. WROBLEWSKI, OLSZEWSKI, *M.* 4, 338); $Kp_{756,9}$: —102,65° (LADENBURG, KRÜGEL, *B.* 32, 49, 1821); Kp_{760}: —102,3° (HUNTER); $Kp_{9,8}$: —150,4°; Kp_{31}: —139°; Kp_{170}: —126°; Kp_{246}: —115,5°; Kp_{441}: —108°; Kp_{580}: —105°; Kp_{750}: —103° (OLSZEWSKI, *J.* 1884, 198). Kritische Daten: v. D. WAALS, *Ann. d. Physik, Beiblätter* 4, 704; CAILLETET, *C. r.* 94, 1224; DEWAR, *Philosophical Magazine* [5] 18, 210; CAILLETET, MATHIAS, *C. r.* 102, 1202; OLSZEWSKI, *Philosophical Magazine* [5] 39, 188; VILLARD, *A. ch.* [7] 10, 395. Die Angaben über die kritische Temp. schwanken zwischen 9,2° und 13°. Erstarrt bei —181° krystallinisch und schmilzt bei —169° (OLSZEWSKI, *M.* 8, 72); F: —169° (L., K., *B.* 32, 49, 1821) Dichte des flüssigen Äthylens: 0,414 bei —21°, 0,353 bei —3,7°, 0,306 bei +6,2° (CAILLETET, MATHIAS, *J.* 1886, 66), 0,386 bei 3°, 0,361 bei 6°, 0,335 bei 8° (BLEEKRODE, *R.* 4, 80). Dichte des flüssigen Äthylens beim Siedepunkt: 0,6095 (L., K., *B.* 32, 1417). Löslichkeit in Wasser bei verschiedenen Temperaturen: BUNSEN, Gasometrische Methoden, 2. Aufl. [Braunschweig 1877], S. 217. Koeffizient der

Absorption in Wasser: 0,226 bei 0°, 0,162 bei 10°, 0,122 bei 20°, 0,098 bei 30° (WINKLER, *Ph. Ch.* 55, 353). Löslichkeits-Beeinflussung durch Basen und Salze: BILLITZER, *Ph. Ch.* 40, 540. 1 Vol. Alkohol (D^{20}: 0,792) löst nach CARIUS (*A.* 94, 133) bei t°: 3,59498 — 0,057716·t + 0,0006812·t^2 Vol. Löslichkeit in Methylalkohol bezw. Aceton: LEVI, *G.* 31 II. 526. Löslichkeit in flüssigem Sauerstoff: 1,9 % (HUNTER, *C.* 1906 II, 485). Brechungsvermögen und Dispersion des gasförmigen Äthylens: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 361; LORIA, *C.* 1909 I, 1743; *Ann. d. Physik* [4] 29, 617. Brechungsvermögen des flüssigen Äthylens: BLEEKRODE, *R.* 4, 80. Absorption von ultraroten Strahlen: v. BAHR, *Ann. d. Physik* [4] 29, 785. Molekulare Verbrennungswärme bei konst. Druck: 333,35 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* 52, 343; *Thermochem. Untersuch.* 4, 64), 341,1 Cal. (BERTHELOT, MATIGNON, *A. ch.* [6] 30, 557; vgl. BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23, 180), 345,80 Cal. (MIXTER, *C.* 1901 II, 1250). Entzündungstemperatur: DIXON, COWARD, *Soc.* 95, 519. Ionisation durch Radiumstrahlen: KLEEMAN, *C.* 1907 II, 127.

Chemisches Verhalten. Beim Erhitzen auf 350° wird Äthylen sehr langsam verändert unter Bildung von Kondensationsprodukten $[C_nH_{2n}]_x$; bei 400° wird es rascher verwandelt in $[C_nH_{2n}]_x$, CH_4 und C_2H_6 (DOY, *Am.* 8, 159). Beim Durchleiten von Äthylen durch ein dunkelrotglühendes Rohr entstehen C_2H_6, C_2H_2 (BERTHELOT, *A. ch.* [4] 9, 442; *A.* 139, 277), CH_4 (MARCHAND, *J. pr.* [1] 26, 478; MAGNUS, *A.* 88, 349), C_3H_6, C_4H_6, C_4H_8, Benzol, Naphthalin und Anthracen (?) (NORTON, NOYES, *Am.* 8, 362). Zersetzung bei verschiedenen Temperaturen: BONE, COWARD, *Soc.* 93, 1216; bei ca. 580° entstehen C_2H_6, C_2H_2, aromatische Kohlenwasserstoffe, CH_4 und Wasserstoff, bei höheren Temperaturen entstehen hauptsächlich CH_4, Kohlenstoff und Wasserstoff (B., C.). Bei starker Weißglut tritt fast vollständige Zers. in C und H_2 ein (MARCHAND). Bei Temperaturen von 400—450° und hohem Druck polymerisiert sich Äthylen zu Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n} (IPATJEW, *C.* 1906 II, 86). — Zerfällt über glühendem Magnesium größtenteils in Kohlenstoff und Wasserstoff (LIDOW, KUSNETZOW, *C.* 1906 I, 329), schmelzender Aluminiumstaub bewirkt diese Zerlegung quantitativ (KUSNETZOW, *B.* 40, 2872); IPATJEW (*J. pr.* [2] 67, 422) beobachtete bei der Zers. durch Al-Pulver bei 620—700° auch CH_4. — Wird beim Überleiten über fein verteiltes Nickel, welches auf über 300° erhitzt ist, in Kohlenstoff, Äthan, Methan unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoff (Folge einer sekundären Reaktion) zersetzt (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* 124, 616, 1358; 131, 267; *Bl.* [3] 25, 679); ähnlich, aber langsamer, wirken Co und Fe; Platinschwarz und Kupfer sind nicht wirksam (S., S., *C. r.* 131, 267; *Bl.* [3] 25, 679). — Durch den Induktionsfunken wird Äthylen in C_2H_2 und H_2, dann in H_2 und Kohle zerlegt (DE WILDE, *Bl.* [2] 6, 267; *Z.* 1866, 735). — Einw. dunkler elektrischer Entladung auf Ätylen: DE WILDE, *B.* 7, 357; LOSANITSCH, JOWITSCHITSCH, *B.* 30, 138; JOWITSCHITSCH, *M.* 29, 1, 5, auf Äthylen in Gegenwart von N_2: BERTHELOT, *C. r.* 126, 569, CO_2: COLLIE, *Soc.* 87, 1543, CH_4, H_2S, CO oder NH_3: LOSANITSCH, *B.* 40, 4664; 41, 2687; *M.* 29, 753; *B.* 42, 4399.

Äthylen verbindet sich bei ca. 500° mit Wasserstoff zu Äthan; die Reaktion ist begrenzt durch die im umgekehrten Sinne verlaufende Spaltung des Äthans (BERTHELOT, *A. ch.* [4] 9, 431; *Bl.* [2] 39, 145). In Gegenwart von Platinschwarz erfolgt die Vereinigung viel vollkommener und beginnt schon in der Kälte (DE WILDE, *B.* 7, 354); nach HARBECK, LUNGE (*Z. a. Ch.* 16, 26) liegt jedoch das Optimum der Temp. bei 90—100°, nach SABATIER, SENDERENS (*C. r.* 131, 42) oberhalb 180°, da dann die Wirksamkeit des Katalysators nicht mehr durch Abscheidung von fein verteiltem Kohlenstoff beeinträchtigt wird. Äthylen vereinigt sich mit Wasserstoff auch in Gegenwart von reduziertem Nickel (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* 124, 1358) glatt zu Äthan, schon bei gewöhnlicher Temp.; reduziertes Kobalt wirkt ähnlich, aber schwächer, Kupfer erst oberhalb 180°; Eisen bewirkt die Hydrogenation des Äthylens bedeutend schlechter (S., S., *C. r.* 130, 1761; *Bl.* [3] 25, 672). Quantitative Reduktion zu Äthan durch Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Pd: PAAL, HARTMANN, *B.* 42, 2240. Reduktion zu Äthan erfolgt auch mit Wasserstoff unter 60 Atmosphären Druck bei 180° in Gegenwart von Cu oder CuO (IPATJEW, *B.* 42, 2089; *C.* 1909 II, 1728).

Äthylen bildet mit Sauerstoff ein explosives Gemenge. Ältere Angaben über Verbrennung des Äthylens s. *Gm.* I, 524. — Äthylen ist auch in völlig trocknem Zustande durch Sauerstoff oxydierbar (BONE, ANDREW, *Soc.* 89, 657). Bei der Einw. von Sauerstoff auf Äthylen unterhalb der Entzündungstemperatur werden folgende Oxydationsstufen durchlaufen: CH_2:CH·OH (bezw. CH_3·CHO) → CH_2O → H·CO_2H (bezw. CO + H_2O) → H_2CO_3 (bezw. CO_2 + H_2O). Oberhalb der Entzündungstemperatur (bei der Explosion von Äthylen + Sauerstoff) zerfällt der Formaldehyd in CO + H_2, so daß — falls auf 1 Mol. Äthylen nur 1 Mol. Sauerstoff anwesend ist — diese letzteren Gase als Reaktionsprodukte auftreten (BONE, WHEELER, *Soc.* 85, 1637). Ist die vorhandene Sauerstoffmenge noch geringer als 1 Mol. Sauerstoff auf 1 Mol. Äthylen, so erfolgt bei der Explosion Abscheidung von Kohle und Bildung von Wasser, Wasserstoff, Kohlenoxyd und etwas Methan (vgl. LEAN, BONE,

Soc. **61**, 873; BONE, DRUGMAN, *Soc.* **89**, 680). Über die Explosion mit Sauerstoff vgl. auch: BONE, DRUGMAN, *Soc.* **89**, 664; BONE, DRUGMAN, ANDREW, *Soc.* **89**, 1618. Überschüssiges Äthylen, mit Sauerstoff durch ein auf 400° erhitztes Rohr geleitet, liefert viel polymeren Formaldehyd (SCHÜTZENBERGER, *Bl* [2] **31**, 482). Unvollständige Verbrennung von Äthylen zu Formaldehyd in Gegenwart von Wasserdampf: J. WALTER, D. R. P. 168291; *C.* **1906** I, 1199. Verbrennung mit Luft in Gegenwart von Palladiumdraht: RICHARDT, *Z. a. Ch.* **38**, 90; *C.* **1904** II, 364. Explosion im Gemisch mit Knallgas: MISTELI, *C.* **1905** II, 1075. Mit Ozon enthaltendem Sauerstoff tritt leicht Explosion ein (HOUZEAU, RENARD, *J.* **1873**, 319); über die Produkte der Einw. vgl. SCHÖNBEIN, *J. pr.* [1] **105**, 234; LEGLER, *B.* **18**, 335; OTTO, *A. ch.* [7] **13**, 113; DRUGMAN, *Soc.* **89**, 943. Wird Äthylen in flüssigem Methylchlorid mit ozonisiertem Sauerstoff, der durch NaOH und konz. Schwefelsäure gewaschen wird und dann 7% O_3 enthält, behandelt, so erhält man das primäre Prod. der Einw.: Äthylenozonid $C_2H_4O_3$ (HARRIES, KOETSCHAU, *B.* **42**, 3306). Äthylen wird von kalter Kaliumpermanganat-Lösung fast momentan (V. MEYER, SAAM, *B.* **30**, 1939) oxydiert; es entsteht Äthylenglykol, daneben etwas Ameisensäure als einzige flüchtige Säure (WAGNER, *B.* **21**, 1234). Nach O. u. F. ZEIDLER (*A.* **197**, 246) entstehen durch $KMnO_4$: in kalter wäßr. Lösung Oxalsäure und Essigsäure, in stark schwefelsaurer Lösung CO_2, Ameisensäure, Essigsäure und Spuren Oxalsäure, in stark natronalkalischer Lösung Oxalsäure, CO_2, Ameisensäure und wenig Essigsäure. Chromsäure-Lösung oxydiert erst bei 120° zu Aldehyd (BERTHELOT, *A.* **150**, 373); O. u. F. ZEIDLER erhielten durch CrO_3 oder Chromsäuregemisch bei halbjähriger Digestion und nachfolgendem Erhitzen auf 100° nur sehr unvollkommene Oxydation; es entstanden CO_2, wenig Essigsäure und Ameisensäure, Spuren Oxalsäure. Mit Wasserstoffperoxyd liefert Äthylen nach Angabe von CARIUS (*A.* **126**, 210) in geringer Menge Glykol. Von gewöhnlicher konz. oder rauchender Salpetersäure wird es vollständig absorbiert unter Bildung von Oxalsäure (AKESTORIDES, *J. pr.* [2] **15**, 62).

Von konz. Schwefelsäure wird Äthylen in der Kälte nur langsam absorbiert (BERTHELOT, *A.* **94**, 78; *A. ch.* [3] **43**, 385; *A. ch.* [7] **4**, 106), schneller in der Hitze (vgl. BUTLEROW, GORJAINOW, *B.* **6**, 196; FRITZSCHE, *Ch. I.* **20**, 267). Bei der Absorption durch H_2SO_4 entsteht Äthylschwefelsäure, die durch Spaltung mit Wasser in Äthylalkohol übergeführt werden kann (Totalsynthese des Alkohols) (FARADAY, HENNEL, *Ann. d. Physik* **9**, 21; **14**, 282; vgl. BERTHELOT; FRITZSCHE). Geschwindigkeit und Betrag der Absorption durch H_2SO_4 im Hinblick auf die etwaige Verwertung zur technischen Darstellung von Alkohol: FRITZSCHE, *Z. Ang.* **9**, 456; *Ch. I.* **20**, 266. — Verbindet sich mit Schwefelsäureanhydrid unter starker Wärmeentwicklung zu Carbylsulfat (REGNAULT, *A.* **25**, 32). Von der raschen Absorption durch rauchende Schwefelsäure wird in der Gasanalyse Gebrauch gemacht. — Mit Chlorsulfonsäure verbindet sich Äthylen in der Kälte zu Äthylschwefelsäurechlorid (M. MÜLLER, *B.* **6**, 227; vgl. BAUMSTARK, *Z.* **1867**, 566). Zugleich entsteht infolge einer weiteren Einw. von SO_3HCl Äthionsäurechlorid $HO_3S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot SO_2Cl$ (CLAESSON, *J. pr.* [2] **19**, 252). Erwärmt man das Produkt der Einw., so erhält man HCl und ein Öl, das bald erstarrt und mit Wasser das Anhydrid $C_2H_4O_3S$ der Isäthionsäure und das Anhydrid $C_2H_4O_5S$ einer Säure $C_2H_6O_6S$ sowie diese Säuren selbst liefert (BAUMSTARK, *Z.* **1867**, 566; vgl. dazu CLAESSON, *J. pr.* [2] **19**, 234). — Addition von Schwefelchloriden: Äthylen reagiert mit SCl_2 unter Bildung von Chloräthylschwefelchlorid $CH_2Cl\cdot CH_2\cdot SCl$ (GUTHRIE, *A.* **113**, 275). Erhitzt man S_2Cl_2 mit Äthylen längere Zeit auf 100°, so entsteht Bischloräthyl-disulfid $(CH_2Cl\cdot CH_2)_2S_2$ (GUTHRIE, *A.* **119**, 91). Leitet man Äthylen in siedendes S_2Cl_2, so entsteht eine Verbindung $C_4H_6Cl_4S_3$(?) (GUTHRIE, *A.* **116**, 234).

Vereinigt sich mit Chlor zu 1.2-Dichlor-äthan (s. S. 84), mit Brom zu 1.2-Dibrom-äthan (BALARD, *A. ch.* [2] **32**, 376), mit Jod zu 1.2-Dijod-äthan (REGNAULT, *A.* **15**, 67). Die Anlagerung von Chlor erfolgt auch durch Einleiten in $SbCl_5$ oder in geschmolzenes Kupferchlorid (WÖHLER, *Ann. d. Physik* **13**, 297). Reagiert mit Brom (in Petroläther gelöst) noch bei —100° mit meßbarer Geschwindigkeit; Ordnung und Geschwindigkeit der Reaktion bei —80° bis —100°: PLOTNIKOW, *Ph. Ch.* **53**, 605. — Äthylen verbindet sich mit konzentrierter Jod- oder Bromwasserstoffsäure bei langem Erhitzen auf 100° zu C_2H_5I oder C_2H_5Br, reagiert aber unter diesen Bedingungen kaum oder nicht mit HCl (BERTHELOT, *A.* **104**, 184; **115**, 114). In Gegenwart von $AlBr_3$ verbindet sich Äthylen schon bei 0° mit HBr zu Äthylbromid; bei 60—70° wird daneben viel der Verbindung $(C_4H_8\cdot AlBr_3)_x$ (s. S. 185) und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} gebildet (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] **34**, 161). — C_2H_4 wird von wäßr. unterchloriger Säure absorbiert unter Bildung von Glykolchlorhydrin (CARIUS, *A.* **126**, 197; vgl. BUTLEROW, *A.* **144**, 40). Unterchlorigsäureanhydrid Cl_2O erzeugt Chloressigsäurechloräthylester $CH_2Cl\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$ (MULDER, BREMER, *B.* **11**, 1958). Mit ClO_2 entsteht Chloressigsäure (FÜRST, *A.* **206**, 78). — Einw. von höheren Stickoxyden: SEMENOW, *J.* **1864**, 480; DEMJANOW, *C.* **1899** I, 1064; von Salpeter-Schwefelsäure: KEKULÉ, *B.* **2**, 329; von rauchender Salpeter-

säure s. S. 183. — Aus Kohlendioxyd und C_2H_4 entsteht bei 400° Acetaldehyd (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* [2] 31, 482). — Verbindet sich — im Gegensatz zu vielen anderen ungesättigten Verbindungen — nicht mit Borfluorid (GASSELIN, *A. ch.* [7] 3, 81). — Bildet mit Cuprochlorid in wäßr. Lösung eine dissoziable Verbindung $CuCl + C_2H_4$ (MANCHOT, BRANDT, *A.* 370, 286); über Bindung von Äthylen durch salzsaure CuCl-Lösung s. BERTHELOT, *A. ch.* [7] 23, 35. — Bei der Einw. auf Mercurisalze entstehen, je nach den Versuchsbedingungen, besonders Quecksilberäthanolsalze, $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HgX$ und Salze des $\beta.\beta'$-Dimercuridiäthyläthers $(XHg\cdot CH_2\cdot CH_2)_2O$ (K. A. HOFMANN, SAND, *B.* 33, 1342, 2693; SAND, *B.* 34, 1385; s. auch *A.* 329, 137, 151). Beim Einleiten von Äthylen in wäßr. $HgCl_2$-Lösung fällt eine Verbindung $C_6H_{10}O_4Cl_4Hg_4$ aus, der sich allmählich das Doppelsalz $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HgCl + HgCl_2$ beimischt. Versetzt man eine Mercurinitrat-Lösung mit Kalilauge bis zum bleibenden Niederschlag und leitet nun Äthylen ein, so erfolgt Lösung; durch wiederholten Zusatz von KOH und Einleiten von Äthylen gelingt es alles Hg in eine alkalische Lösung überzuführen, aus welcher durch KCl und KBr Äthanolquecksilber-Chlorid und -Bromid gefällt werden. In einer schwach sauren, konz. Mercurisulfat-Lösung erzeugt Äthylen einen Niederschlag, dessen alkalische Lösung, mit KCl versetzt und mit CO_2 gesättigt, $\beta.\beta'$-Bischlormercuri-diäthyläther liefert (H., S.). Gleichgewicht für die Bildung von Quecksilberäthanolchlorid beim Einleiten von C_2H_4 in $HgCl_2$-Lösung: SAND, BREEST, *Ph. Ch.* 59, 424.

Beim Durchleiten von trocknem Äthylen durch eine äther. Lösung von Diazomethan entsteht Pyrazolin (AZARELLO, *R. A. L.* [5] 14 II, 285; *G.* 36 I, 619).

Analytisches. Nachweis durch starke Lösung von $HgI_2\cdot 2KI + NaOH$ s. ORLOW, *B.* 42, 894. Quantitative Bestimmung in Gasgemengen durch Addition von Wasserstoff in Gegenwart von Platinmohr: HARBECK, LUNGE, *Z. a. Ch.* 16, 26. Zur Bestimmung im Leuchtgas vgl. HABER, *C.* 1900 I, 1309. Über Bestimmung in Gasgemischen und technischen Gasen s. z. B.: POST-NEUMANNS Chemisch-Technische Analyse, 3. Aufl., Bd. I [Braunschweig 1908], S. 119, 227. — WINKLER, Lehrb. der techn. Gasanalyse, 3. Aufl. [Leipzig 1901], S. 71, 75, 76, 118, 168.

Umwandlungsprodukte des Äthylens von nicht sicher bekannter Struktur, auch additionelle Produkte.

Äthylen-Hydrat $C_2H_4 + 6H_2O$ (VILLARD, *A. ch.* [7] 11, 367). Zusammensetzung des Hydrats (thermochemisch berechnet): $C_2H_4 + 7H_2O$ (DE FORCRAND, *C. r.* 135, 959). *B.* Aus C_2H_4 und Wasser unter Druck bei niederer Temperatur. — Krystalle. Dissoziationsspannung bei 0°: 5,5 Atm., bei 17°: 44,8 Atm. Molekulare Bildungswärme: 15,4 Cal. (VILLARD).

Gemischte „Hydrate" des Äthylens, welche neben Wasser noch CCl_4, $CHCl_3$ und dgl. enthalten: DE FORCRAND, THOMAS, *C. r.* 125, 109.

Äthylenozonid $C_2H_4O_3 = \underbrace{CH_2\cdot CH_2}_{O_3}$. *B.* Beim Einleiten von Ozon, das mit NaOH und konz. Schwefelsäure gewaschen wird und dann ca. 7% O_3 enthält, in eine Lösung von Äthylen in flüssigem Methylchlorid bei ca —70° (HARRIES, KOETSCHAU, *B.* 42, 3306). — Farbloses Öl. Kp_{16}: 18°. $D_{17,5}^{17,5}$: 1,265. $n_D^{17,5}$: 1,4099. Besitzt intensiven, betäubenden, etwas stechenden Geruch. Explodiert beim Erhitzen oder Reiben. Zersetzt sich beim Übergießen mit Natronlauge explosionsartig. Zerfällt mit Wasser in Formaldehyd, Ameisensäure und aktiven Sauerstoff.

Äthylen-nitrosit $C_2H_4O_3N_2 = C_2H_4.N_2O_3$. *B.* Aus Äthylen und N_2O_4 beim Durchleiten durch Äther (DEMJANOW, *C.* 1899 I, 1064). — Glänzende, nadelförmige, pseudomonokline Krystalle. F: 116—117° (Zersetzung). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Reduktion mit Sn + HCl gibt Äthylendiamin.

Verbindung $C_2H_4O_4N_2 = C_2H_4\cdot N_2O_4$, „Äthylennitrit". *B.* Man leitet Äthylen in wasserfreien Äther, in welchen gleichzeitig flüssige Untersalpetersäure eintropft (SEMENOW, *J.* 1864, 480). — Vierseitige Prismen oder Tafeln. F: 37,5°. Sublimiert in höherer Temperatur unter teilweiser Zersetzung. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Äther.

Verbindung $C_4H_6Cl_4S_2$ (?) $= (C_2H_3Cl_2)_2S_2$ (?). *B.* Beim Durchleiten von Äthylen durch siedenden Chlorschwefel (S_2Cl_2) (GUTHRIE, *A.* 116, 234). — Blaßgelbes Öl. Spez. Gew.: 1,5[illegible] bei 11°. Nicht unzersetzt flüchtig. In Wasser unlöslich. Gibt mit Chlor $(C_2H_2Cl_3)_2S$.

Chloräthylschwefelchlorid $C_2H_4Cl_2S = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot SCl$ s. Syst. No. 23.

Bis-Chloräthyldisulfid $C_4H_8Cl_2S_2 = (CH_2Cl\cdot CH_2)_2S_2$ s. Syst. No. 23.

Äthylen-ferrochlorid, Äthylen-eisenchlorür $C_2H_4, FeCl_2 + 2H_2O$. *B.* Aus $FeCl_3$ und Äther bei 150° (KACHLER, *B.* 2, 510). — *Darst.* 5 g $FeCl_3$ werden in 50 g Äther gelöst und auf je 10 ccm Lösung 1 g Phosphor in 3 ccm CS_2 zugefügt. Man erhitzt 6—8 Stunden im Rohr auf 100° (K.). — Prismen oder lange, flache Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

Äthylen-ferrobromid C_2H_4, $FeBr_2 + 2H_2O$. *B.* C_2H_4 wird im Sonnenlicht in eine konzentrierte wäßrige Lösung von $FeBr_2$ geleitet (CHOJNACKI, *Z.* **1870**, 420). — Schwach grünliche, sehr zerfließliche Krystalle.

Über Entstehung von Doppelverbindungen eines **Äthylen-iridiumchlorürs** vgl. SADTLER, *Bl.* [2] **17**, 54.

Äthylen-platochlorid, Äthylen-platinchlorür C_2H_4, $PtCl_2$. Vgl. auch KLASON, *J. pr.* [2] **67**, 23. *B.* Beim Kochen von $PtCl_4$ mit Alkohol (ZEISE, *Ann. d. Physik* **21**, 497, 542; **40**, 234; vgl. GRIESS, MARTIUS, *A.* **120**, 324). Bei der Absorption von C_2H_4 unter Überdruck durch eine Lösung von $PtCl_4$ in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure (BIRNBAUM, *A.* **145**, 69). — *Darst.* 1 Tl. Platinchlorwasserstoffsäure und 10 Tle. Alkohol (D: 0,823) werden bis auf $^1/_6$ abdestilliert. Es verbleibt eine rote Flüssigkeit, die beim Verdunsten im Vakuum C_2H_4, $PtCl_2$ hinterläßt. Wird die rote Flüssigkeit mit dem vierfachen Volumen H_2O versetzt, filtriert und dann $^1/_6$ Tl. Salmiak (oder $^1/_4$ Tl. KCl) darin aufgelöst, so erhält man nach dem Verdampfen bis auf $^1/_3$ des Volumens Krystalle der NH_4Cl- (oder KCl-) Verbindung (s. unten), welche man durch Lösen in wenig warmem Wasser und Verdunsten im Vakuum reinigt. — Besser kocht man zur Darst. der KCl-Verbindung 25 g Natriumplatinchlorid mit 250 ccm absolutem Alkohol (16 Stunden), filtriert und fügt zur Lösung 3,3 g KCl in 70 ccm Wasser hinzu. Dann destilliert man im CO_2-Strom bis auf 125 ccm ab, verdunstet den Rückstand neben Chlorcalcium in Kohlensäure und entfernt etwas K_2PtCl_6 durch Umkrystallisieren aus lauwarmem, schwach salzsaurem Wasser (JÖRGENSEN, *Z. a. Ch.* **24**, 167).

Äthylenplatinchlorür ist eine gelbe, in Wasser ziemlich schwer lösliche Masse, die sich am Lichte zersetzt. Beim Kochen mit Wasser wird alles Platin metallisch gefällt. In Gegenwart von viel Salzsäure ist die wäßrige Lösung beständig. Erwärmt man die wäßrige Lösung mit überschüssigem Kali, so fällt ein schwarzes Pulver nieder, das, nach dem Trocknen erhitzt, heftig verpufft. Durch Silberlösung wird aus der Lösung von Äthylenplatinchlorür in der Kälte nur ein Teil des Chlors als AgCl gefällt. Verbindet sich direkt mit NH_3, KCl, NH_4Cl.

Verbindung NH_3, C_2H_4, $PtCl_2$. Wird durch Fällen des Äthylenplatinchlorürs (oder seiner Doppelsalze) mit $(NH_4)_2CO_3$ oder NH_3 als hellgelber, wenig beständiger Niederschlag erhalten. Geht durch Salzsäure in das Doppelsalz NH_4Cl, C_2H_4, $PtCl_2$ über. — Ammoniumplatosemiäthylenchlorid NH_4Cl, C_2H_4, $PtCl_2 + H_2O$. Citronengelb. Isomorph mit dem Kaliumsalz. — Kaliumplatosemiäthylenchlorid KCl, C_2H_4, $PtCl_2 + H_2O$. Gelb. Monoklin hemimorph (sphenoidische Klasse) (BÖGGILD, *Z. a. Ch.* **24**, 168). Löslich in 5 Tln. mäßig warmen Wassers, weniger in Alkohol. Schwärzt sich am Licht. Gegenwart geringer Mengen HCl erhöht die Haltbarkeit. Entwickelt bei 200° Äthylen.

Verbindung KBr, C_2H_4, $PtBr_2 + H_2O$. Hellgelbe Nadeln (CHOJNACKI, *Z.* **1870**, 421).

Platodiammin-Platosemiäthylenchlorid $Pt(NH_3)_2Cl_2$, $[C_2H_4, PtCl_2]_2$. Gelb; krystallinisch. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (JÖRGENSEN, *Z. a. Ch.* **24**, 166).

Möglicherweise identisch mit Äthylenplatinchlorür ist die Verbindung $C_2H_4Cl_2Pt$ aus Chloroform (s. S. 64).

Verbindung $C_6H_{10}O_4Cl_4Hg_4$. *B.* Durch mehrstündiges Einleiten von Äthylen in eine nicht ganz gesättigte wäßr. $HgCl_2$-Lösung (K. A. HOFMANN, SAND, *B.* **33**, 1343, 1350). — Doppeltbrechende Lamellen; zerfällt beim Erwärmen mit Säuren in Äthylen und Mercurisalze.

Verbindung $C_6H_{10}O_{13}S_3Hg_4$. *B.* Durch Einleiten von Äthylen in eine möglichst neutrale konz. Mercurisulfatlösung (K. A. HOFMANN, SAND, *B.* **33**, 1351, 2694; vgl. auch BILLMANN, *B.* **35**, 2586 Anm.). — Wird von Säuren unter Bildung von Mercurisalzen und Entwicklung von Äthylen zerlegt. Aus der alkal. Lösung werden nach Zusatz von Alkalihaloiden durch CO_2 Diäthyläther-mercurisalze wie $O(CH_2\cdot CH_2\cdot HgCl)_2$ (vgl. dazu H., S., *B.* **33**, 1352; S., *B.* **34**, 1391) gefällt. Kaliumhydrosulfid scheidet aus der alkal. Lösung ein polymeres Äthenquecksilbersulfid $[(C_2H_3\cdot Hg)_2S]_x$ (vgl. unten) ab.

Verbindung $(C_2H_3\cdot HgI)_x$ (Polymeres Äthenquecksilberjodid) s. bei Äthenquecksilberjodid, Syst. No. 443.

Verbindung $[(C_2H_3\cdot Hg)_2S]_x$ (Polymeres Äthenquecksilbersulfid) s. bei Äthenquecksilbersalzen, Syst No. 443.

Andere aus Äthylen hergestellte Quecksilberverbindungen s. Syst. No. 444.

Verbindung $(C_4H_8, AlCl_3)_x$. *B.* Beim Überleiten eines Gemenges von Äthylen und trocknem Chlorwasserstoff über Aluminiumchlorid bei 100° (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] **34**, 164). — Gleicht der analogen Aluminiumbromidverbindung.

Verbindung $(C_4H_8, AlBr_3)_x$. *B.* Beim Einleiten eines trocknen Gemisches von Äthylen und HBr in $AlBr_3$ bei 60—70° oder beim Erhitzen von Äthylbromid mit $AlBr_3$ auf ca. 60—80° (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] **34**, 161; vgl. auch KERBZ, *J.* **1885**, 723). Entsteht auch beim Einleiten von HBr-Gas in mit $AlBr_3$ versetztes Petroleumhexan (Kp: 67—70°), in

die bis 100° flüchtigen Fraktionen amerikanischen oder kaukasischen Petroleums oder in Paraffin (GUSTAVSON, s. 3. Aufl. dieses Handbuchs, Bd. I, S. 115); gleichzeitig entstehen Kohlenwasserstoffe, wesentlich C_nH_{2n+2}. — Orangefarbene, dicke Flüssigkeit. Bleibt bei —15° flüssig. Spez. Gew.: 2,05—2,10 bei 0°. Zersetzt sich oberhalb 120° unter Entwicklung gasförmiger Kohlenwasserstoffe. Unlöslich in CS_2 und Ligroin. Löslich in CCl_4, $CHBr_3$, Äthylendibromid und C_2Br_6; diese Lösungen entwickeln aber schon in der Kälte HBr. Mit Methyl- und Äthylbromid in jedem Verhältnis mischbar. Wasser zersetzt die Verbindung unter Bildung flüssiger Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2} usw., die bei 150—300° und darüber sieden und an der Luft teilweise verharzen. Äthylen wirkt nicht auf die Verbindung ein; ein Gemenge von C_2H_4 und HBr erzeugt aber, schon bei 0°, Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}. Diese Kohlenwasserstoffe entstehen auch bei der Einw. von Äthylbromid auf die Verbindung $(C_4H_8, AlBr_3)_x$. Methylbromid, Propyl- und Isopropylbromid, sowie Isobutylbromid erzeugen mit $(C_4H_8, AlBr_3)_x$: Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}, HBr und kohlenstoffreichere Aluminiumbromidverbindungen als C_4H_8, $AlBr_3$. Verbindet sich direkt mit 3 Mol. Benzol, 3 Mol. Äther und mit SO_2 (GUSTAVSON). Über die Produkte der Addition aromatischer Kohlenwasserstoffe an die Verbindung $(C_4H_8, AlBr_3)_x$ vgl. G., *J. pr.* [2] **68**, 218 Anm.

Substitutionsprodukte des Äthylens.

Fluor-äthen, Fluor-äthylen, Vinylfluorid $C_2H_3F = CH_2:CHF$. *B.* Durch Einw. von Zinkstaub auf 2.2-Difluor-1-bromäthan in Gegenwart von Alkohol bei 50° oder durch Einw. von Zinkstaub in der Kälte auf 1-Fluor-1.2-dibrom-äthan in Gegenwart von Alkohol (SWARTS, *C.* **1901** II, 804; vgl. *C.* **1909** II, 1414). — Farb- und geruchloses Gas. Kp: —51°; wird in flüssiger Luft nicht fest. Brennt an der Luft mit grüngesäumter Flamme. Unlöslich in Wasser; Alkohol löst bei 20° das 4-fache, Aceton das 5,5-fache Volum. — Wird von Brom leicht zu 1-Fluor-1.2-dibrom-äthan absorbiert.

1.1-Difluor-äthen, α.α-Difluor-äthylen $C_2H_2F_2 = CH_2:CF_2$. *B.* Durch Einw. von trocknem Natriumamylat auf 2.2-Difluor-1-brom-äthan neben Difluoräthyl-amyläther (SWARTS, *C.* **1901** II, 804). — Farbloses, geruchloses Gas, verflüssigt sich in einem Kältegemisch aus festem CO_2 und Aceton nur unvollständig, erstarrt in flüssiger Luft zu schneeflockenähnlichen Gebilden. Unlöslich in Wasser; Alkohol und Chloroform lösen bei 18° das $1^1/_2$-fache Volum. — Oxydiert sich nicht an der Luft und polymerisiert sich im Sonnenlicht nicht. Wird von Brom zu 1.1-Difluor-1.2-dibrom-äthan absorbiert.

Trifluor-äthen, Trifluor-äthylen $C_2HF_3 = CF_2:CHF$. *B.* Durch Reduktion des Trifluordibromäthans mit Zinkstaub (SWARTS, *C.* **1899** II, 281). — Farbloses, fast geruchloses Gas. Kp: —51°. D^{-78}: 1,26. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, löslich in Äther. — Greift Glas in der Kälte nicht an, oxydiert sich nur langsam an der Luft, addiert Brom unter Bildung von Trifluordibromäthan.

Chlor-äthen, Chlor-äthylen, Vinylchlorid $C_2H_3Cl = CH_2:CHCl$. *B.* Aus Äthylenchlorid und alkoholischem Kali (LIEBIG, s. REGNAULT, *A.* **14**, 28, 34). Aus Äthylidenchlorid mittels Natriumäthylats (WURTZ, FRAPOLLI, *A.* **108**, 224). Durch Überleiten von Äthylenchlorid über gefällte, unterhalb Rotglut entwässerte Tonerde bei 370° (SENDERENS, *C. r.* **146**, 1213; *Bl.* [4] **3**, 828). — *Darst.* Man läßt ein Gemisch von Äthylenchlorid und alkoh. Kali 4 Tage stehen und erwärmt dann (REGNAULT, *A.* **14**, 30). Durch Überleiten von Äthylenchlorid- (oder Äthylidenchlorid-) Dampf über auf dunkle Rotglut erhitzten Bimsstein (H. BILTZ, *B.* **35**, 3525). — Gas; verflüssigt sich im Kältegemisch und siedet dann bei —18° bis —15°. Verbrennungswärme bei konst. Druck (18°): 286,160 Cal. (THOMSEN, *Thermochem. Untersuch.* **4**, 97; vgl. *Ph. Ch.* **52**, 343). — Alkoholisches NH_3 wirkt erst bei 150° ein und erzeugt dann Äthylendiamin. Geht an der Sonne in eine polymere Verbindung über, eine zähe, amorphe, unlösliche Masse vom spez. Gew. 1,406, die über 130° unter Zersetzung schmilzt (BAUMANN, *A.* **163**, 317).

Hydrat: VILLARD, *A. ch.* [7] **11**, 387.

2-Fluor-1-chlor-äthen, β-Fluor-α-chlor-äthylen $C_2H_2ClF = CHF:CHCl$. *B.* Durch Reduktion von Trichlorfluoräthan oder 2.2-Difluor-1.1-dichloräthan mit Alkohol und Zinkstaub (SWARTS, *C.* **1903** I, 13). — Farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp: 10—11°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

1.1-Dichlor-äthen, asymm. oder α.α-Dichlor-äthylen $C_2H_2Cl_2 = CH_2:CCl_2$. *B.* Aus 1.1.2-Trichloräthan und alkoholischem Kali (REGNAULT, *J. pr.* [1] **18**, 80). Beim Behandeln von $CH_2Br\cdot CHCl_2$ oder $C_2H_2Cl_2I$ mit alkoholischem Kali (HENRY, *Bl.* [2] **42**, 262). — *Darst.* 28 g Essigsäuretrichloräthylester, 30 g Zinkspäne und 100 g 98%iger Alkohol werden unter Kühlung zusammengegeben; als Hauptfraktion resultiert Dichloräthylen, neben 150 ccm eines Gases (wahrscheinlich Vinylchlorid) (FAWORSKI, JOZITSCH, *C.* **1899** I, 777). — Kp: 37° (KRÄMER, *B.* **3**, 261), 33,5—35° (F., J.). D^{15}: 1,250 (R.). — Verbindet sich direkt mit Chlor. Geht sehr bald in eine polymere, amorphe Masse über.

1.2-Dichlor-äthen, symm. oder **α.β-Dichlor-äthylen, Acetylen-dichlorid** CH_2Cl_2 = CHCl:CHCl. *B.* Durch Destillation der Verbindung von Acetylen mit Antimonpentachlorid: C_2H_2, $SbCl_5$ = $C_2H_2Cl_2$ + $SbCl_3$ (BERTHELOT, JUNGFLEISCH, *C. r.* **69**, 542; *A. Spl.* **7**, 253; vgl. auch SSABANEJEW, *A.* **216**, 262). Aus Acetylen und $SbCl_5$ in Gegenwart von $SbCl_3$ (TOMPKINS, D. R. P. 196324; *C.* **1908** I, 1504). Aus Acetylen und Chlor (vgl. RÖMER, *A.* **233**, 214) unter dem Einfluß chemisch wirksamer Strahlen von bestimmter und konstant erhaltener Intensität (LIDHOLM, D. R. P. 201705, 204516; *C.* **1908** II, 1071; **1909** I, 114). Beim Behandeln des Chlorobromids CHClBr·CHClBr in alkoholischer Lösung mit Zink oder, neben anderen Produkten, beim Einleiten von Acetylen in eine wäßrige Chlorjodlösung (SSABANEJEW, *A.* **216**, 262). Aus symm. Tetrachloräthan durch Behandlung mit Eisen oder Aluminium und Wasser (Konsortium für elektrochem. Ind., D. R. P. 216070; *C.* **1909** II, 2103). Elektrolytische Darst. aus $C_2H_2Cl_4$ und $ZnCl_2$-Lösung: ASKENASY, VOGELSOHN, *Z. El. Ch.* **15**, 773. — Bewegliche Flüssigkeit von starkem, chloroformartigem Geruch; der Dampf schmeckt süßlich. Kp: 55° (B., J.). D: 1,25 (Konsortium f. elektrochem. Ind., *Ch. Z.* **31**, 1095). — Zerfällt bei 100-stündigem Erhitzen auf 360° vollständig in Kohle und HCl (B., J.). Reaktionsgeschwindigkeit bei der Addition von Brom in CCl_4: K. A. HOFMANN, KIRMREUTHER, *B.* **42**, 4483. Beim Kochen mit alkoh. Kali entsteht Chloracetylen (H., K., *B.* **42**, 4233). Liefert durch Einw. alkal. $Hg(CN)_2$-Lösung Mercurichloracetylid $Hg(C\colon CCl)_2$ (H., K., *B.* **42**, 4233). — Verwendung als Lösungs- und Extraktionsmittel für Fette und Öle: Konsortium f. elektrochem. Ind., *Ch. Z.* **31**, 1095; Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, *Ch. Z.* **32**, 256. Findet Anwendung als Narkoticum („Dioform") (vgl. *P. C. H.* **48**, 834).

2-Fluor-1.1-dichlor-äthen, β-Fluor-α.α-dichlor-äthylen C_2HCl_2F = CCl_2:CHF. *B.* Aus $CHCl_2$·CHClF oder aus $CHCl_2$·CHF_2 durch Natriumäthylat (SWARTS, *C.* **1903** I, 13). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 37,5°. $D^{16,4}$: 1,37324. — Addiert Brom und Chlor. Wird durch Natriumäthylat in Dichlorvinyl-äthyl-äther verwandelt.

Trichlor-äthen, Trichlor-äthylen C_2HCl_3 = CHCl:CCl_2. *B.* Aus C_2Cl_6 mit Zink und verdünnter Schwefelsäure (FISCHER, *J.* **1864**, 481). Aus den beiden isomeren Verbindungen $C_2H_2Cl_4$ und alkoholischem Kali (BERTHELOT, JUNGFLEISCH, *C. r.* **69**, 542; *A. Spl.* **7**, 255). Aus wasserfreiem Chloral und P_2S_5 bei 160—170° (PATERNÒ, OGLIALORO, *B.* **7**, 81). — *Darst.* Aus symm. Tetrachloräthan durch Erhitzen mit wäßr. Alkali oder Alkalicarbonat (Konsortium f. elektrochem. Ind., D. R. P 171900; *C.* **1906** II, 571) oder durch $Ca(OH)_2$ (Kons. f. el. Ind., D. R. P. 208834; *C.* **1909** I, 1785). — Kp: 88° (B., J.). D: 1,47. Mit Wasserdämpfen vollständig flüchtig. Verdampfungswärme für 1 kg: 58 Cal. (Kons. f. el. Ind., *Ch. Z.* **31**, 1095). — Geschwindigkeit der Addition von Brom in CCl_4: K. A. HOFMANN, KIRMREUTHER, *B.* **42**, 4484. Gibt beim Erhitzen mit alkoholischem Kali α.β-Dichlorvinyl-äthyl-äther CHCl:CCl·O·C_2H_5 (P., O.) und Chloracetylen (HOFMANN, KIRMREUTHER, *B.* **41**, 316). Über Verwendung als Extraktionsmittel für Fette und Öle und über die physiologische Wirkung des Dampfes: Konsortium f. elektrochem. Ind., D. R. P. 171900; *C.* **1906** II, 571; *Ch. Z.* **31**, 1095, **32**, 5291; Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, *Ch. Z.* **32**, 256.

Mercuritrichloräthylenid C_2Cl_6Hg = $Hg(CCl:CCl_2)_2$. *B.* Durch Schütteln von Trichloräthylen mit alkal. Quecksilbercyanidlösung (HOFMANN, KIRMREUTHER, *B.* **41**, 315). — Stark glänzende, doppeltbrechende Platten (aus Äther). F: 83°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Trichloräthylen. — Gelbes Schwefelammonium liefert HgS und Trichloräthylen.

Tetrachlor-äthen, Tetrachlor-äthylen, Perchloräthylen C_2Cl_4 = CCl_2:CCl_2. *B.* Aus Hexachloräthan durch Einw. starker Hitze (FARADAY, *A. ch.* [2] **18**, 48). Beim Durchleiten von CCl_4 durch ein rotglühendes Rohr (REGNAULT, *A.* **33**, 333; KOLBE, *A.* **54**, 147; vgl. LÖB, *Z. El. Ch.* **7**, 903). Entsteht neben $CHCl_3$, CH_2Cl_2, C_2Cl_6 beim Durchleiten von CCl_4 mit Wasserstoff durch ein bis unterhalb Rotglut erhitztes mit Bimsstein gefülltes Rohr (BESSON, *C. r.* **118**, 1347). Aus C_2Cl_6 durch Behandeln mit Reduktionsmitteln, z. B. mit alkoholischem KSH (REGNAULT, *A.* **33**, 324). Durch Überleiten von C_2Cl_6 über reduziertes Ni in Gegenwart von überschüssigem Wasserstoff bei 270° (SABATIER, MAILHE, C. *r.* **138**, 409). Beim Erhitzen von C_2Cl_6 mit molekularem Silber auf 280° (GOLDSCHMIDT, *B.* **14**, 929). Bei längerem Kochen von Chloral mit $AlCl_3$: $3CCl_3 \cdot CHO + AlCl_3 = 3C_2Cl_4 + Al(OH)_3$ (COMBES, *A. ch.* [6] **12**, 269). Aus Chlorameisensäure-α.α.β.β-tetrachloräthylester ClCO·O·CCl_2·$CHCl_2$ mit $AlCl_3$ (MÜLLER, *A.* **258**, 68). — *Darst.* Hexachloräthan wird reichlich mit Zinkgranalien gemischt, Wasser hinzugegeben und alle 2—3 Stdn. 1—2 ccm verd. Schwefelsäure hinzugefügt; ist alles Hexachloräthan verbraucht, so wird mit Dampf destilliert, getrocknet und fraktioniert; Ausbeute quantitativ (GEUTHER, *A.* **107**, 212; vgl. BILTZ, *B.* **35**, 1529). Durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von C_2Cl_6 mit Zinkgranalien (BOURGOIN, *A. ch.* [5] **6**, 142). 1 Tl. C_2Cl_6 und 2 Tle. Anilin werden auf 170° erhitzt und das Destillat mit dem gleichen Gewicht Anilin bei 130—145° nochmals destilliert (BOURGOIN, *A. ch.* [5] **6**, 142; *Bl.* [2] **23**, 344). Durch Erhitzen von 200 g trocknem Pentachloräthan mit 10 g $AlCl_3$ bis auf 100° (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] **19**, 182). — Tetrachloräthylen ist ein Nebenprodukt der technischen Herstellung von CCl_4 aus CS_2 (vgl. V. MEYER, *B.* **27**, 3160).

Flüssig. Kp_{765}: 121° (BILTZ). Kp: 121°; D^0: 1,6595 (BOURGOIN). D^{20}: 1,619 (REGNAULT). $D_4^{2,4}$: 1,6312; D_4^{121}; 1,44865 (R. SCHIFF, *A.* 220, 97). D_4^{20}: 1,6226; n_α^{20}: 1,50153; n_D^{20}: 1,50547; n_γ^{20}: 1,52368 (BRÜHL, *A.* 200, 173). $D^{12,5}$: 1,6232 (GLADSTONE, *Soc.* 59, 293). $n_D^{12,5}$: 1,5087; Molekularrefraktion und -dispersion: GL. Viscosität: THORPE, RODGER, *Transact. Royal Soc. A* 185, 495. Molekulare Verbrennungswärme bei konst. Druck (im Falle der Entstehung wäßr. Salzsäure): 162,5 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [6] 28, 133); vgl. dazu THOMSEN, *Ph. Ch.* 52, 343. Dielektrizitätskonstante: SCHLUNDT, *C.* 1902 I, 3.

Gibt bei der pyrogenen Zers. mittels des elektrischen Stromes Perchloräthan und Perchlorbenzol neben wenig Chlor (LÖB, *Z. El. Ch.* 7, 903; JOIST, LÖB, *Z. El. Ch.* 11, 940). Pyrogene Zers. in Gegenwart von Wasser: L. — Ozon erzeugt $COCl_2$ und Trichloracetylchlorid (BESSON, *Bl.* [3] 11, 918; SWARTS, *C.* 1899 I, 588). — Zerfällt beim Überleiten über reduziertes Ni in Gegenwart von überschüssigem Wasserstoff bei 220° unter Bildung von HCl und Kohle (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 138, 409). Wird von molekularem Silber bei 300° nicht angegriffen (GOLDSCHMIDT, *B.* 14, 929). — Verbindet sich mit trocknem Chlor an der Sonne zu C_2Cl_6 (FARADAY, *A. ch.* [2] 18, 55); unter einer Schicht Wasser bildet sich zugleich Trichloressigsäure [Totalsynthese der Trichloressigsäure] (KOLBE, *A.* 54, 182). Bei der Einw. von Brom in CCl_4-Lösung bildet sich ein Gleichgewichtszustand [Tetrachloräthylen + Brom $\rightleftarrows$ Tetrachloräthylendibromid] heraus (BAUER, *J. pr.* [2] 72, 208). Geschwindigkeit der Addition von Brom in CCl_4: K. A. HOFMANN, KIRMREUTHER, *B.* 42, 4483. — Beim Erhitzen mit Aluminiumbromid auf 100° entstehen C_2Cl_3Br und $C_2Cl_2Br_2$ (BESSON, *Bl.* [3] 11, 919). — Beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 100° bis 120° werden wesentlich Dichloressigsäureäthylester und diäthoxyessigsaures Natrium, daneben wenig Trichlorvinyl-äthyl-äther und Dichlororthoessigsäure-triäthylester $CHCl_2 \cdot C(O \cdot C_2H_5)_3$ gebildet (GEUTHER, FISCHER, *J.* 1864, 316). Die Reaktion verläuft in der Weise, daß zuerst — und zwar um so mehr, je kürzer die Einwirkung dauerte — Trichlorvinyläthyläther entsteht: $CCl_2:CCl_2 + C_2H_5 \cdot ONa = CCl_2:CCl \cdot O \cdot C_2H_5 + NaCl$. Dieser Äther setzt sich größtenteils weiter um: $CCl_2:CCl \cdot O \cdot C_2H_5 + C_2H_5 \cdot ONa = CCl_2:C(O \cdot C_2H_5)_2 + NaCl$ und $CCl_2:C(O \cdot C_2H_5)_2 + C_2H_5 \cdot OH = CHCl_2 \cdot C(O \cdot C_2H_5)_3$. Der Orthoester geht dann weiter in den Dichloressigsäureäthylester über: $CHCl_2 \cdot C(O \cdot C_2H_5)_3 + H_2O = CHCl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + 2 C_2H_5 \cdot OH$. Ferner entsteht das diäthoxyessigsaure Salz nach den Gleichungen: $CHCl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + 2 C_2H_5 \cdot ONa = CH(O \cdot C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + 2 NaCl$ und $CH(O \cdot C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + NaOH = CH(O \cdot C_2H_5)_2 \cdot CO_2Na + C_2H_6O$ (GEUTHER, BROCKHOFF, *J.* 1873, 314). — Vereinigt sich mit Stickstoffdioxyd bei 100° zu symm. Tetrachlordinitroäthan (BILTZ, *B.* 35, 1529). Letzteres bildet sich auch, jedoch weniger rein, bei mehrtägiger Einw. von rauchender Salpetersäure (B.). Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure und Salpetersäure bildet sich Trichloracetylchlorid, das etwas Tetrachlordinitroäthan enthält (BILTZ, *B.* 35, 1533). Schwefelsäureanhydrid bildet bei 150° Trichloracetylchlorid: $CCl_2:CCl_2 + SO_3 = CCl_3 \cdot COCl + SO_2$ (PRUDHOMME, *C. r.* 70, 1137; *A.* 156, 342).

Verwendung als Lösungs- und Extraktionsmittel für Fette und Öle: Konsortium f. elektrochem. Ind., *Ch. Z.* 31, 1095; Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, *Ch. Z.* 32, 256.

Brom-äthen, Brom-äthylen, Vinylbromid $C_2H_3Br = CH_2:CHBr$. *B.* Aus Äthylenbromid (REGNAULT, *A.* 15, 63) oder Äthylidenbromid (BEILSTEIN, *J.* 1861, 609) und alkoh. Kali. Aus Acetylen und HBr (REBOUL, *J.* 1872, 304). — *Darst.* Aus Äthylenbromid und alkoh. Kali (SSEMENOW, *J.* 1864, 480; GLÖCKNER, *A. Spl.* 7, 109); SWARTS (*C.* 1901 II, 804) gibt folgende Ausführungsform an: Man setzt direkt einen Überschuß von Äthylenbromid zu 20%iger alkoh. Kalilauge, erwärmt das Gemisch am Rückflußkühler, der mit über 17° warmem Wasser gespeist wird, langsam auf 60° und leitet das entweichende Bromäthylen durch 25° warmes Wasser; sobald die Gasentwicklung nachläßt, erhitzt man den Kolbeninhalt zum Sieden.

Flüssig. Kp_{750}: 16° (ANSCHÜTZ, *A.* 221, 141; vgl. LWOW, *B.* 11, 1259). D_4^{11}: 1,5286; D_4^{14}: 1,5167 (ANSCHÜTZ). n_D: 1,44622 (CARRARA, *G.* 23 II, 4).

Beim Erhitzen von Bromäthylen für sich oder mit Wasser auf 160° entstehen Kondensationsprodukte; beim Erhitzen mit Wasser und PbO oder mit Wasser und Kaliumacetat tritt Spaltung in HBr und Acetylen ein (KUTSCHEROW, *B.* 14, 1534). Zerfällt mit Natriumamylat bei 100° in HBr und Acetylen (SAWITSCH, *A.* 119, 185); ebenso, wenn seine Dämpfe durch heißes, alkoholisches Kali streichen (MIASNIKOW, *A.* 118, 330). Einw. von alkoholischem Kaliumacetat: MIASNIKOW, *A.* 115, 329. Feuchtes Silberacetat ist bei 100° ohne Wirkung (K.). Krystallisiertes Quecksilberacetat gibt bei 100° Acetaldehyd (GLINSKY, *Z.* 1867, 675). AgCN oder KCN sind selbst bei längerem Erhitzen ohne Wirkung (BAUMANN, *A.* 163, 311). — Mit rauchender Salzsäure verbindet sich Bromäthylen selbst bei 100° noch unvollständig zu Äthylidenchlorobromid $CH_3 \cdot CHBrCl$ (REBOUL, *A.* 155, 215); mit bei 6° gesättigter Bromwasserstoffsäure zu Äthylenbromid. Wird die Bromwasserstoffsäure aber vorher mit $^1/_2$ Vol. Wasser versetzt, so bildet sich Äthylidenbromid

(REBOUL, *A.* 155, 30). Bei 4° gesättigte Jodwasserstoffsäure verbindet sich mit C_2H_3Br in der Kälte zu Äthylidenbromojodid $CH_3 \cdot CHBrI$ (REBOUL, *A.* 155, 213); bei 100° entstehen daneben Äthylenbromojodid $CH_2Br \cdot CH_2I$, Äthylidenjodid und andere Produkte (GAGARIN, Ж. 6, 204; vgl. BUTLEROW, *B.* 7, 734, 1456). — Eine wäßrige Lösung von BrOH erzeugt mit Bromäthylen bei 0° 1.1.2-Tribromäthan, β.β-Dibromäthylalkohol und einen sehr heftig auf die Augen wirkenden, bei 40—45° schmelzenden krystallisierbaren Stoff, der bei 89—91° siedet (DEMOLE, *B.* 9, 49). — C_2H_3Br wird leicht von konzentrierter Schwefelsäure absorbiert; die Lösung gibt beim Destillieren mit Wasser Crotonaldehyd (ZEISEL, *A.* 191, 370). — Chromsäure wirkt nur schwer auf C_2H_3Br ein und erzeugt wenig Oxalsäure; leichter reagiert angesäuerte $KMnO_4$-Lösung und liefert Ameisensäure, aber keine Essigsäure (KUTSCHEROW). Bei allmählichem Versetzen von überschüssigem Vinylbromid in wäßr. Suspension mit sehr verd. $KMnO_4$-Lösung entsteht Glykolaldehyd (HÖSSLE, *J. pr.* [2] 49, 404).

Bromäthylen polymerisiert sich rasch im Sonnenlichte, langsam im zerstreuten Licht (BAUMANN, *A.* 163, 312; LWOW, *B.* 11, 1258); durch eine Spur Jod wird die Polymerisation im zerstreuten Licht verhindert (KUTSCHEROW, *B.* 14, 1533). Die polymere Form ist fest, amorph, in Wasser, Alkohol oder Äther nicht löslich. Spez. Gew.: 2,075. Sie beginnt bei 125—130° sich zu zersetzen; siedende, alkoholische Kalilauge entzieht ihr kein Brom.

Verbindung $C_2H_3Br + 2H_2S + 23H_2O$ (DE FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 31).

1-Fluor-1-brom-äthen, α-Fluor-α-brom-äthylen $C_2H_2BrF = CH_2:CFBr$. *B.* Durch Einw. eines Gemisches von Kaliumacetat und -carbonat auf 1-Fluor-1.2-dibromäthan in Gegenwart von Alkohol bei 60° (SWARTS, *C.* 1901 II, 804). Aus 1-Fluor-1.2-dibromäthan durch Behandlung mit alkoh. Kali im Wasserstoff-Strom (SWARTS, *C.* 1909 II, 1414). — Kp: 12,5° (*C.* 1909 II, 1414); früher (*C.* 1901 II, 804) wurde Kp: 30—35° angegeben. Erstarrt in flüssiger Luft zu einer gummiartigen Masse, die keinen bestimmten Schmelzpunkt erkennen läßt. Oxydiert sich sehr leicht an der Luft und polymerisiert sich zu einer festen Verbindung.

2-Fluor-1-brom-äthen, β-Fluor-α-brom-äthylen $C_2H_2BrF = CHF:CHBr$. *B.* Bei der Einw. von Zinkstaub auf Fluortribromäthan oder auf Difluordibromäthan (SWARTS, *Bull. de l'Acad. Roy. de Belgique* [3] 33, 455, 463; *R.* 17, 235). Aus 1-Fluor-1.2-dibromäthan durch Behandlung mit alkoh. Kali im Wasserstoff-Strom, neben der isomeren Verbindung (SWARTS, *C.* 1909 II, 1414). — Kp: 36°. $D^{16,5}$: 1,6939. n: 1,41765. — Gibt beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure lediglich 1-Fluor-1.2-dibromäthan.

1.2-Difluor-1-brom-äthen, α.β-Difluor-α-brom-äthylen $C_2HBrF_2 = CBrF:CHF$. *B.* Aus Difluortribromäthan in alkoholischer Lösung durch Behandeln mit Zinkstaub in einer Kältemischung (SWARTS, *C.* 1897 II, 1099). — Farblose Flüssigkeit; am Licht beständig; sehr beweglich; außerordentlich flüchtig. Kp_{770}: 19,6°. D^0: 1,84337. n^0: 1,3846. — Verbindet sich sehr energisch mit Brom unter Bildung von Difluortribromäthan.

Trifluor-brom-äthen, Trifluor-brom-äthylen $C_2BrF_3 = CF_2:CBrF$. *B.* Aus Trifluordibromäthan durch Einw. von Natriumäthylat oder besser durch Einw. eines Gemisches von Kaliumacetat und -carbonat auf die alkoholische Lösung (SWARTS *C.* 1899 II, 281). — Farbloses Gas, oxydiert sich energisch an der Luft und ruft dabei leicht Explosionserscheinungen hervor. Kp: —2,5°. D^{-18}: 1,89. Unlöslich in Wasser und H_2SO_4, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform. Die alkoholische Lösung hält sich in einer Stickstoff- bezw. Kohlensäure-Atmosphäre.

1-Chlor-1-brom-äthen, α-Chlor-α-brom-äthylen $C_2H_2ClBr = CH_2:CBrCl$. *B.* Aus 1-Chlor-1.2-dibromäthan durch alkoholisches Cyankalium (H. MÜLLER, *A. Spl.* 3, 288) oder kalte, alkoholische Kalilauge (DÜRR, DEMOLE, *B.* 11, 1304 Anm. 1; DENZEL, *A.* 195, 206) oder durch 1-tägige Einw. von alkoh. Ammoniak (H. BILTZ, *B.* 35, 3527). Aus 1-Chlor-1.1-dibrom-äthan durch alkoholisches Kali (DENZEL, *A.* 195, 206). Aus rohem Chlorbromjodäthan [aus Bromäthylen und Chlorjod gebildet] durch alkoholisches Kali (HENRY, *Bl.* [2] 42, 263). — Siedet bei 61—62° (korr.) unter partieller Polymerisation und Oxydation zu Chloracetylbromid und Bromacetylchlorid (B.) Verbindet sich direkt mit Sauerstoff zu einem Gemenge von $CH_2Cl \cdot COBr$ und $CH_2Br \cdot COCl$ (D., D.). Wandelt sich rasch in eine feste, amorphe, unlösliche Modifikation um.

Polymeres 1-Chlor-1-brom-äthen $(C_2H_2ClBr)_x = (CH_2:CClBr)_x$. *B.* Durch 8-tägiges Aufbewahren der monomolekularen Verbindung (H. BILTZ, *B.* 35, 3527). — Amorph. Sehr wenig löslich in siedendem Nitrobenzol und geschmolzenem Naphthalin, sonst unlöslich.

2-Chlor-1-brom-äthen, β-Chlor-α-brom-äthylen, Acetylen-chlorobromid $C_2H_2ClBr = CHCl:CHBr$. *B.* Beim Eintröpfeln von (18 g) Brom zu unter Wasser befindlichem Acetylenchlorojodid (20 g) (PLIMPTON, *Soc.* 41, 393). Beim Behandeln von $CHCl_2 \cdot CHBr_2$ in alkoholischer Lösung mit Zink (SSABANEJEW, *A.* 216, 259). — Flüssig. Kp: 81—82°;

spez. Gew.: 1,8157 bei 0° (P.). Kp: 80—83°; spez. Gew.: 1,7787 bei 0°, 1,7467 bei 20° (S.). — Polymerisiert sich nicht beim Stehen.

1.2-Dichlor-1-brom-äthen, α.β-Dichlor-α-brom-äthylen C_2HCl_2Br = CHCl:CClBr. *B.* 1.2-Dichlor-1.1.2-tribrom-äthan wird mit Zinkstaub und Alkohol reduziert (SWARTS, *C.* **1899** I, 588). — Flüssigkeit, die bei —20° nicht erstarrt. Kp: 112—113°. $D^{21,4}$: 1,8764. n^{16}: 1,5190. — Liefert durch Addition von Brom wieder 1.2-Dichlor-1.1.2-tribromäthan.

2.2-Dichlor-1-brom-äthen, β.β-Dichlor-α-brom-äthylen C_2HCl_2Br = $CHBr:CCl_2$. *B.* Aus $CH_2Br\cdot CBrCl_2$ durch alkoholisches Kali (DENZEL, *A.* **195**, 208). — Kp: 114—116° bei 740 mm. Spez. Gew.: 1,906 bei 16°.

1.2.2-Trichlor-1-brom-äthen, α.β.β-Trichlor-α-brom-äthylen C_2Cl_3Br = CCl_2:CClBr. *B.* Entsteht neben $C_2Cl_2Br_2$ beim Erhitzen von $CCl_2:CCl_2$ mit $AlBr_3$ auf 100° in einer Wasserstoffatmosphäre (BESSON, *Bl.* [3] **11**, 919). — Bleibt bei —13° flüssig. Kp: 145° bis 148°. D^{15}: 2,05.

1.1-Dibrom-äthen, α.α- oder asymm. Dibrom-äthylen, Vinylidenbromid $C_2H_2Br_2$ = $CH_2:CBr_2$. *B.* Aus 1.1.2-Tribromäthan und alkoholischem Kali (SAWITSCH, *A.* **119**, 183; REBOUL, *A.* **124**, 270; FONTAINE, *A.* **156**, 260). Entsteht bei der Reaktion von 1.1.2-Tribromäthan mit Natriumäthylat (TAWILDAROW, *A.* **176**, 22) als einziges Produkt (GRAY, *Soc.* **71**, 1023). Beim Schütteln einer abgekühlten alkoholischen Lösung von $CBr_3\cdot CH_2Br$ mit Zink (SSABANEJEW, *A.* **216**, 255). Aus $CH_2Cl\cdot CHBr_2$ und alkoholischem Kali (HENRY, *Bl.* [2] **42**, 262). — *Darst.* Man kocht 24 Stunden lang ein Gemenge von 1 Mol.-Gew. Bromäthylendibromid $C_2H_3Br_3$, 2 Mol.-Gew. Kaliumacetat, $^1/_2$ Mol.-Gew. Pottasche und überschüssigem Alkohol (D: 0,825); die Luft ist auszuschließen (DEMOLE, *Bl.* [2] **29**, 205). Zu Bromäthylendibromid (78 g), mit einer Kältemischung gekühlt, läßt man die berechnete Menge Natriumäthylatlösung hinzutropfen, erhitzt dann auf dem Wasserbad, um evtl. gebildetes Bromacetylen auszutreiben, gießt in Wasser und fraktioniert; alle Operationen erfolgen in CO_2-Atmosphäre; Ausbeute 75% (GRAY, *Soc.* **71**, 1025).

Flüssig. Kp_{754}: 91—92°; D^{20}_{4}: 2,1780 (ANSCHÜTZ, *A.* **221**, 142). — Wandelt sich leicht in eine polymere Modifikation um [fest, nicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther; $D^{14,5}$: 3,053] (SAWITSCH, *J.* **1860**, 431). — Verbindet sich direkt mit Sauerstoff zu Bromacetylbromid (DEMOLE, *B.* **11**, 316). Bei höherer Temperatur geht Dibromäthylen an der Luft leichter in Bromacetylbromid über, bei niederer Temperatur entsteht mehr polymeres Dibromäthylen. Eine Lösung von $C_2H_2Br_2$ in Benzol bildet fast nur polymeres Dibromäthylen, während eine alkoholische Lösung fast nur Bromessigester liefert (DEMOLE, *B.* **11**, 1307). Gibt beim Behandeln mit 1 Mol.-Gew. KOH in alkoholischer Lösung C_2HBr (REBOUL, *A.* **125**, 86; FONT.; NEF, *A.* **308**, 325). Liefert mit unterbromiger Säure neben Bromacetylbromid das 1.1.1.4.4.4-Hexabrombutanon (DEMOLE, *B.* **11**, 1710). Mit Benzol und Aluminiumchlorid entsteht asymm. Diphenyläthylen (D., *B.* **12**, 2245).

1.2-Dibrom-äthen, α.β- oder symm. Dibrom-äthylen, Acetylen-dibromid, Vinylenbromid $C_2H_2Br_2$ = CHBr:CHBr. Konfiguration wahrscheinlich: $\begin{matrix}H\cdot C\cdot Br\\ \ddot{}\\ Br\cdot C\cdot H\end{matrix}$ (GRAY, *Soc.* **71**, 1023). *B.* Brom wird zu einer Lösung von Acetylen in absolutem Alkohol gefügt (SSABANEJEW, *A.* **178**, 116). Man übergießt überschüssiges Zink mit 2 Tln. Acetylentetrabromid und läßt unter guter Kühlung 1 Tl. Alkohol zutröpfeln, bis das Gemisch sich beim Umschütteln nicht mehr erwärmt (SSABANEJEW, *A.* **216**, 252). Man gibt zu verflüssigtem Bromacetylen einen geringen Überschuß gesättigter Bromwasserstofflösung in einer Stickstoffatmosphäre, läßt 2 Tage stehen, erhitzt im CO_2-Strom auf dem Wasserbade, wäscht mit Soda und destilliert im CO_2-Strom (GR.). — *Darst.* Durch Reduktion von Acetylentetrabromid mit amalgamierten Al-Spänen (ELBS, NEWMANN, *J. pr.* [2] **58**, 247). Ein auf 4—5° abgekühltes Gemisch von 300 g Acetylentetrabromid mit 150 g absolutem Alkohol wird allmählich mit 100 g Zinkstaub versetzt; Ausbeute: 69% der Theorie (ANSCHÜTZ, *A.* **221**, 141; MOUREU, *Bl.* [3] **21**, 99).

Flüssig. $Kp_{753,6}$: 110°; $D^{17,5}_{4}$: 2,2714 (ANSCHÜTZ, *A.* **221**, 141). D^0: 2,268 (PLIMPTON, *B.* **18**, 1812); D^{20}: 2,256 (GLADSTONE, *Soc.* **59**, 293). D^t_4: 2,270785—0,0019403 t —0,00000772 t^2 (WEEGMANN, *Ph. Ch.* **2**, 236). Ausdehnung: WEGER, *A.* **221**, 72. Brechungsexponent n^t_D: 1,555620—0,00059760 t (WEEGMANN). n^{20}_D: 1,5428; Molekularrefraktion und -dispersion: GLADSTONE, *Soc.* **59**, 295. Viscosität: THORPE, RODGER, *Transact. Royal Soc.* *A* **185**, 482.

Neigt nicht zur Polymerisation (ANSCHÜTZ, *B.* **12**, 2075). Liefert bei der Oxydation mit Ozon $CBr_3\cdot CH_2Br$, Dibromessigsäure, Dibromacetaldehyd und wenig Bromacetylbromid (SWARTS, *C.* **1899** I, 589). Liefert bei gelindem Erwärmen mit 3 Mol.-Gew. alkoholischen Kalis Acetylen und Dibromvinyläthyläther $CBr_2:CH\cdot O\cdot C_2H_5$ (vgl. NEF, *A.* **298**, 337), während mit 2 Mol.-Gew. alkoholischen Natrons glatte Spaltung in HBr und Bromacetylen erfolgt (SSABANEJEW, Ж. **17**, 173). Wird durch Erhitzen mit 40—50 Vol. Wasser auf

200—220° nur wenig zersetzt unter Bildung von Bromacetylen (SSABANEJEW, *A.* **216**, 268). Dieselbe Spaltung erfolgt vollständig unter Kochen mit Pottaschelösung (1 Tl. K_2CO_3, 7 Tle. Wasser) oder mit wäßriger Cyankaliumlösung (S., *A.* **216**, 269, 276). Mit alkoholischem Cyankalium entstehen Bromacetylen und das Nitril einer Säure $C_4H_6O_5$ (S., *A.* **216**, 275). Mit Kaliumacetat wird Bromvinylacetat gebildet (S.). Mit Silberacetat bildet Acetylendibromid ein Additionsprodukt $C_2H_2Br_2 + 2Ag\cdot C_2H_3O_2$ (?), das bei längerem Kochen mit Wasser in seine Bestandteile zerfällt, mit HCl aber reichlich Acetylen entwickelt. Eine ähnliche Verbindung bildet $AgNO_3$ (S.). Mit Phenolkalium entsteht Bromvinylphenyläther (S.). Beim Erhitzen mit einer alkoholischen Lösung von Trimethylamin auf 110—120° entstehen Dimethylamin, Tetramethylammoniumbromid und andere Verbindungen; ebenso entstehen mit Triäthylamin: Diäthylamin und Tetraäthylammoniumbromid (PLIMPTON, *B.* **14**, 1822). Liefert mit Benzol und $AlBr_3$ Dibenzyl (ANSCHÜTZ, *A.* **235**, 153). Mit alkal. $Hg(CN)_2$-Lösung wird Mercuribromacetylid $Hg(C:CBr)_2$ gebildet (K. A. HOFMANN, KIRMREUTHER, *B.* **42**, 4235).

2-Fluor-1.1-dibrom-äthen, β-Fluor-α.α-dibrom-äthylen $C_2HBr_2F = CHF:CBr_2$. *B.* Aus Fluortribromäthan mittels alkoholischen Kalis oder aus Difluordibromäthan mittels Natriumäthylats (SWARTS, *Bull. de l'Acad. Roy. de Belgique* [3] **33**, 450, 457; *R.* **17**, 234). — Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp_{748}: 90,3°. $D^{17,5}$: 2,29082. n^{17}: 1,49539 (vgl. S., *Bull. de l'Acad. Roy. de Belgique* [3] **33**, 452). — Bildet mit Alkohol eine bei 74,5° siedende Verbindung. Geht durch Sauerstoffaufnahme in Dibromessigsäurefluorid über.

1.2-Difluor-1.2-dibrom-äthen, α.β-Difluor-α.β-dibrom-äthylen $C_2Br_2F_2 = CBrF: CBrF$. *B.* Aus Difluortribromäthan mit Natriumalkoholat (SWARTS, *C.* **1897** II, 1099). — Farblose Flüssigkeit; am Licht unverändert; Geruch unangenehm. Kp_{771}: 70,5°. D^{20}: 2,31212. n^{20}: 1,45345. — Polymerisiert sich nicht. Verbindet sich sehr leicht mit Sauerstoff unter starker Wärmeentwicklung zu Fluordibromacetylfluorid $CBr_2F\cdot COF$ (vgl. auch SWARTS, *C.* **1899** I, 588), mit Brom zu Difluortetrabromäthan.

1-Chlor-1.2-dibrom-äthen, α-Chlor-α.β-dibrom-äthylen $C_2HClBr_2 = CHBr:CBrCl$. *B.* Aus $CH_2Br\cdot CBr_2Cl$ und alkoholischem Kali (DENZEL, *A.* **195**, 207). Beim Kochen von Chlortribrompropionsäure mit Barytwasser (MABERY, *Am.* **5**, 255). — Kp_{734}: 141—142°. D^{16}: 2,275.

2.2-Dichlor-1.1-dibrom-äthen, β.β-Dichlor-α.α-dibrom-äthylen $C_2Cl_2Br_2 = CCl_2: CBr_2$. *B.* Beim Erhitzen von $CCl_3\cdot CClBr_2$ mit Anilin (BOURGOIN, *Bl.* [2] **24**, 116). Aus $CHBr_2\cdot CBrCl_2$ und alkoholischem Kali (DENZEL, *A.* **195**, 208). — Flüssig. Erstarrt unter 0° krystallinisch. Kp: 194°(?) (berechnet) (D.). — Verbindet sich mit Chlor zu $CCl_3\cdot CClBr_2$.

1.2-Dichlor-1.2-dibrom-äthen, α.β-Dichlor-α.β-dibrom-äthylen $C_2Cl_2Br_2 = CClBr: CClBr$. *B.* Man kocht 5 Tle. Dichlortribromäthan (aus $CHBr:CBr_2$ und $SbCl_5$) mit der Lösung von 1 Tl. Kaliumhydroxyd in Alkohol eine Stunde und fällt mit Wasser (SWARTS, *C.* **1899** I, 588). — Farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Erstarrt unter 0°. Kp_{765}: 172°. $D^{17,5}$: 2,3753. n^{16}: 1,5800. — Liefert bei der Oxydation mit Ozon wahrscheinlich Chlordibromacetylchlorid.

Möglicherweise identisch mit α.β-Dichlor-α.β-dibrom-äthylen ist die Verbindung, die BESSON (*Bl.* [3] **11**, 920) beim Erhitzen von $CCl_2:CCl_2$ mit $AlBr_3$ auf 100° bei Luftabschluß erhielt. (F: 1—2°; Kp: 169—171°; D^{15}: 2,35; Ozon erzeugt $COCl_2$ und $C_2Cl_2Br_4$.)

Tribrom-äthen, Tribrom-äthylen $C_2HBr_3 = CHBr:CBr_2$. *B.* Aus $CH_2Br\cdot CBr_3$ und alkoholischem Kali (LENNOX, *A.* **122**, 125). Durch Kochen eines Gemenges von $CH_2Br\cdot CBr_3$, Kaliumacetat, Pottasche und Alkohol (DEMOLE, *Bl.* [2] **29**, 207). Aus Acetylentetrabromid: bei der Destillation, bei Einw. von Na auf die äther. Lösung, durch Erhitzen mit alkoholischem Kaliumacetat auf 180°, oder bei der Einw. von alkoholischem Ammoniak oder Ätzkali (SSABANEJEW, *A.* **178**, 122); ferner aus Acetylentetrabromid durch Einw. von Anilin, Dimethylanilin (ELBS, NEWMANN, *J. pr.* [2] **58**, 250), durch Einw. von KF (SWARTS, *C.* **1903** I, 14). — *Darst.* Durch 24-stündiges Kochen eines Gemenges von 1 Mol.-Gew. Acetylentetrabromid, gelöst in dem doppelten Gewicht Alkohol, mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Kaliumacetat und der äquivalenten Menge Natriumcarbonat (SSABANEJEW, DWORKOWITSCH, *A.* **216**, 280). In eine alkoholische Lösung von Acetylentetrabromid leitet man gut getrocknetes NH_3-Gas; unter gelinder Selbsterwärmung fallen Flocken von NH_4Br aus, nach deren Absetzen man filtriert und das Filtrat mit Wasser fällt (E., N.). Durch Zufügen von 1 Mol.-Gew. alkoh. Kalis zu einer Mischung von Acetylentetrabromid mit 1,5 Vol. starken Alkohols (SLIMMER, *B.* **36**, 290). Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. trocknen Natriumäthylats auf die äther. Lösung von Acetylentetrabromid (LEMOULT, *C. r.* **136**, 1333; *Bl.* [3] **33**, 194).

Flüssig. Kp: 163—164°; $D^{20,5}$: 2,708 (S., Dw.). Kp: 162,5°; Kp_{15}: 75° (ANSCHÜTZ, *A.* **235**, 336). D_4^t: 2,732812—0,0022048 t—0,00000274 t^2; Brechungsexponent n_D^t: 1,610553—0,00056788 t (WEEGMANN, *Ph. Ch.* **2**, 236). — Verbindet sich direkt mit Sauerstoff zu Di-

bromacetylbromid (DEMOLE, *B.* 11, 318). Geht an der Luft in Pentabromäthan über, wobei zugleich Dibromessigsäure und Wasser gebildet werden (D., *Bl.* [2] 34, 204). Reagiert mit Brom unter Bildung von Pentabromäthan, mit Chlor liefert es Chlortribromäthylen; wird durch Zink und Eisessig zu Acetylen reduziert; warme konz. Schwefelsäure erzeugt Pentabromäthan, Salpetrigsäureanhydrid Bromnitroäthylen (E., N.). Beim Erwärmen mit Zink und Alkohol entstehen Acetylen und Bromacetylen (S., Dw.). Wird nach SSABANEJEW, DWORKOWITSCH (*A.* 216, 281) durch alkoh. Kalilauge unter Entwicklung von Acetylen und Bromacetylen zersetzt; nach LAWRIE (*Am.* 36, 493) wird durch alkoh. Kali bei kurzer Einw. (2 Std.) C_2Br_2 gebildet (LEMOULT), bei längerer Einw. entsteht daneben C_2HBr. Liefert beim Kochen mit alkoholischem Phenolkalium Dibromvinylphenyläther $CBr_2:CH\cdot O\cdot C_6H_5$ (S., Dw.; SLIMMER; LAWRIE), während bei 160° Phenoxyessigsäure $C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$ entsteht S., Dw.).

Mercuritribromäthylenid $C_4Br_6Hg = Hg(CBr:CBr_2)_2$. *B.* Durch Einw. von Acetylentetrabromid auf $Hg(CN)_2$ in wäßr. alkal. Lösung (K. A. HOFMANN, KIRMREUTHER, *B.* 41, 314). — Monokline, prismatische (STEINMETZ, *B.* 42, 4233) Krystalle aus Chloroform. F: 141°. Löslich in Alkohol und Äther. — Beim Schütteln mit gelber Schwefelammoniumlösung entstehen HgS und Tribromäthylen.

Fluor-tribrom-äthen, Fluor-tribrom-äthylen $C_2Br_3F = CBrF:CBr_2$. *B.* Aus Fluortetrabromäthan mittels alkoholischen Kalis (SWARTS, *Bull. de l'Acad. Roy. de Belgique* [3] 33, 471; *R.* 17, 235). — Campherartig riechende Flüssigkeit. Kp: 147,2°. D^{15}: 2,6699. — Liefert bei der Oxydation mit Sauerstoff Fluorpentabromäthan, Fluordibromacetylfluorid und Tribromacetylfluorid (SWARTS, *C.* 1899 I, 588).

Chlor-tribrom-äthen, Chlor-tribrom-äthylen $C_2ClBr_3 = CClBr:CBr_2$. *B.* Aus C_2HClBr_4 (DENZEL, *B.* 12, 2208). Durch Einleiten von trocknem Chlorgas in Tribromäthylen (ELBS, NEWMANN, *J. pr.* [2] 58, 250). Durch Einw. von Chlor auf Pentabromäthan bei 200—205° (E., N.). Entsteht neben Dichlordibromäthylen beim Kochen von Dichlortribromäthan (aus Tribromäthylen und $SbCl_5$) mit alkoholischem Kali (SWARTS, *C.* 1899 I, 588). — Farblose Nadeln (durch Verdunsten der Petroläther-Lösung). F: 34° (D.); 35° (E., N.). Kp_{734}: 203—205° (D.); Kp: 202° (S.). — Liefert mit Chlor Chlorpentabromäthan.

Tetrabrom-äthen, Tetrabrom-äthylen, Perbromäthylen $C_2Br_4 = CBr_2:CBr_2$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf Äthylalkohol oder Diäthyläther (LÖWIG, *Ann. d. Physik* 16, 397). Beim Behandeln von Pentabromäthan mit alkoholischem Kali (LENNOX, *A.* 122, 126). Aus Dibromacetylen und Brom (LEMOULT, *C. r.* 136, 1334; *Bl.* [3] 33, 196). Als einziges Produkt beim vorsichtigen Zusatz von Brom zu Acetylensilber, das unter Wasser suspendiert ist (NEF, *A.* 298, 333; vgl. BEREND, *A.* 135, 262). Beim Erhitzen von Äthyljodid mit Brom oder von Äthylenbromid mit jodhaltigem Brom auf 250°; daneben entsteht etwas C_2Br_6 (MERZ, WEITH, *B.* 11, 2238). Durch Erhitzen von Dibrombernsteinsäure mit Brom und Wasser auf 190° (BOURGOIN, *J.* 1873, 314; *B.* 7, 1644; ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2073; NEF, *A.* 298, 334). Durch Erhitzen von $(CH_3\cdot CHCl)_2O$ mit (16 At.-Gew.) Brom auf 100° bis 210° (KESSEL, *B.* 10, 1669; ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2073; NEF, *A.* 298, 334). — *Darst.* Durch Destillieren von Hexabromäthan (BILTZ, *B.* 35, 1530). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 53° (M., W.); 56° (N.); 55° (LEM.); 56,5—57,5° (BILTZ). Kp: 226—227° (korr.) (BILTZ). Kp_{15}: 100°; Kp_{18}: 109° (N.). Sublimiert in stark lichtbrechenden Tafeln (BILTZ). Mit Wasserdämpfen flüchtig. — Liefert bei der Oxydation mit Ozon Tribromacetylbromid (SWARTS, 1899 I, 588). Durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure entsteht Tribromessigsäure (NEF, *A.* 308, 324). Gibt beim Erhitzen mit Natriumäthylat ein Gemisch von Bromessigester und Dibromvinyläthyläther $CBr_2:CH\cdot O\cdot C_2H_5$ (NEF, *A.* 298, 334). Reagiert beim Erhitzen mit fein verteiltem metallischen Kupfer auf 300° in einer CO_2-Atmosphäre sehr heftig unter Bildung von Bromkupfer und Kohle; durch Einw. von Zinkstaub und Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur entstehen bei Ausschluß von Luft Acetylen und C_2HBr (NEF, *A.* 308, 323). Vereinigt sich bei 50—60° mit Stickstoffdioxyd zu Dinitro-tetrabrom-äthan (BILTZ). Wird von konz. Schwefelsäure + wasserfreier Salpetersäure in Tribrom-acetylbromid übergeführt (B.).

Jod-äthen, Jod-äthylen, Vinyljodid $C_2H_3I = CH_2:CHI$. *B.* Aus Äthylenjodid (REGNAULT, *A.* 15, 69) oder Äthylidenjodid (GUSTAVSON, *B.* 7, 731) und alkoholischem Kali. Aus Acetylen und HI (BERTHELOT, *A.* 132, 122; SSEMENOW, *Z.* 1865, 725). — *Darst.* 5 Tle. Äthylidenjodid werden mit der Lösung von 1 Tl. KOH in 50 Tln. Alkohol von 90% gekocht (hierbei entweicht viel Acetylen); man fällt mit Wasser (GUSTAVSON, Ж. 6, 164). — Kp: 56°. Spez. Gew.: 2,08 bei 0°.

2-Chlor-1-jod-äthen, β-Chlor-α-jod-äthylen, Acetylenchlorojodid $C_2H_2ClI = CHCl:CHI$. *B.* Man leitet Acetylen durch eine Lösung von ClI in 4 Vol. rauchender Salzsäure (PLIMPTON, *Soc.* 41, 392) unter Schütteln (THIELE, HAAKH, *A.* 369, 135 Anm.). Entsteht auch beim Erhitzen von Acetylenjodid mit $HgCl_2$-Lösung auf 160° (PATERNÒ, PERATONER,

G. **19**, 593). — Flüssig. Kp: 119° (korr.); spez. Gew.: 2,2298 bei 0° (PE.). Kp: 114° bis 116°; spez. Gew.: 2,1540 bei 0°, 2,1175 bei 19,5° (SSABANEJEW, *A.* **216**, 266). Kp_{760}: 119° (TH., H.). — Entwickelt in alkoholischer Lösung mit Zink lebhaft Acetylen. Liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 150° HI, Chloräthylenoxyd C_2H_2OCl und etwas Chloracetylen. Bildet mit $AgNO_3$ in alkoholischen Lösungen eine in Nadeln krystallisierende Verbindung (S.). Gibt in Petroläther mit Chlor-Gas unter Kühlung oder mit in CCl_4 gelöstem Chlor β-Chlorvinyljodidchlorid $CHCl:C\cdot ICl_2$ (TH., H., *A.* **369**, 135). Gibt mit Jod unter Kühlung mit festem CO_2 wahrscheinlich das β-Chlor-vinyltrijodid $CHCl:CH\cdot I_3$ [braune, goldglänzende Krystalle] (TH., H.).

2-Chlor-1-jodoso-äthen, β-Chlor-α-jodoso-äthylen $C_2H_2OClI = CHCl:CH\cdot IO$. *B.* Aus dem zugehörigen Jodidchlorid (s. u.) und 20%iger Sodalösung im Überschuß (THIELE, HAAKH, *A.* **369**, 137). — Blaßgelb, amorph. Knallpunkt ca. 63°. Zersetzt sich leicht unter Dunkelfärbung. Macht aus KI Jod frei. Ist eine zweisäurige Base, löslich in Säuren unter Salzbildung. Etwas löslich in Wasser, unlöslich in organ. Lösungsmitteln. Gibt in Wasser bei 72—75° Chlorjodoäthylen.

β-Chlor-α-jodidchlorid-äthylen, β-Chlor-vinyljodidchlorid $C_2H_2Cl_3I = CHCl:CH\cdot ICl_2$. *B.* Aus Chlorjodäthylen in Petroläther mit Chlor-Gas unter Kühlung oder mit Chlor in CCl_4 (TH., H., *A.* **369**, 135). Aus β-Chlor-α-jodoäthylen und HCl (TH., H., *A.* **369**, 140). — Citronengelbe Nadeln. F: 75° (bezw. 77°). Ziemlich löslich in Chloroform, CCl_4, Eisessig, etwas in Wasser. Ist unter Petroläther oder trocken in dünner Schicht tagelang haltbar. — Macht aus KI Jod frei. Wird durch NaOH zersetzt unter Bildung von Chlorjodäthylen und stechend riechenden anderen Körpern (TH., H., *A.* **369**, 137 Anm.). Gibt mit 20%iger Sodalösung im Überschuß Chlorjodosoäthylen. Gibt mit Acetylensilber-silberchlorid und $AgNO_3$ Dichlorvinyl-chlorvinyl-jodoniumchlorid (s. unten).

2-Chlor-1-jodo-äthen, β-Chlor-α-jodo-äthylen $C_2H_2O_2ClI = CHCl:CH\cdot IO_2$. *B.* Aus Chlorjodosoäthylen in Wasser bei 72—75° (TH., H., *A.* **369**, 139). — Weiße Krystalle. Explodiert bei 135° oder durch Schlag, auch schon durch Reibung auf dem Tonteller mit sehr großer Heftigkeit, bisweilen auch, wenn nicht ganz trocken, ohne äußere Veranlassung. Völlig trocken ist es haltbar. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Eisessig, unlöslich in den meisten organ. Lösungsmitteln. — Gibt mit HCl unter Entwicklung von Chlor das zugehörige Jodidchlorid. Macht aus H_2O_2 Sauerstoff, aus HI Jod frei. Färbt sich feucht rot unter Zers.; die kalte, wäßr. Lösung des rot gewordenen Jodokörpers reagiert sauer und entwickelt mit Soda stürmisch CO_2; beim Auflösen in Wasser ist Jodsäure entstanden. Wird durch kalte Natronlauge oder Erhitzen mit Wasser in Acetylen, HCl und Jodsäure gespalten.

$\alpha.\beta$-Dichlorvinyl-β-chlorvinyl-jodonium-hydroxyd $C_4H_4OCl_3I = CHCl:CCl\cdot I(OH)\cdot CH:CHCl$. Chlorid $C_4H_3Cl_4I = CHCl:CCl\cdot I(Cl)\cdot CH:CHCl$. *B.* Man verreibt β-Chlor-vinyljodidchlorid $CHCl:CH\cdot ICl_2$ mit Acetylensilber-silberchlorid unter Wasser und engt das Filtrat unter vermindertem Druck bei 40—50° ein (TH., H., *A.* **369**, 141). — Weiße Nadeln. Verflüchtigt sich bei 207° unter Zers. Schwer löslich in Alkohol, leicht in heißem Wasser mit neutraler Reaktion. Die wäßr. Lösung gibt ein schwer lösliches Chromat und Pikrat, durch Schwefelammonium fällt ein gelbes Sulfid. Gibt mit HBr oder Bromiden das Bromid, mit KI das Jodid. — $(C_4H_3Cl_3I)Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 111° (Zers.). Löslich in Alkohol. — $2(C_4H_3Cl_3I)Cl\cdot PtCl_4$. Braunrote Krystallkörnchen; F: 93—94° (Zers.). — Bromid $C_4H_3Cl_3BrI = CHCl:CCl\cdot I(Br)\cdot CH:CHCl$. *B.* Aus dem Chlorid mit HBr oder Bromiden (TH., H., *A.* **369**, 142). Weiße Flocken. Bei ca. 200° flüchtig unter Zers. (Bildung von CHCl:CHI). Etwas löslich in Methylalkohol, schwer in Alkohol, heißem Wasser, unlöslich in sonstigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Wird durch Einw. von kalter verd. Natronlauge zersetzt unter Bildung von Chloracetylen, CHCl:CHI und Brom (vgl. THIELE, UMNOFF, *A.* **369**, 149). — Jodid $C_4H_3Cl_3I_2 = CHCl:CCl\cdot I(I)\cdot CH:CHCl$. *B.* Aus dem Chlorid mit KI (TH., H., *A.* **369**, 143). Fast weiße Flocken. F: 97° (Zers.). Löslich in Alkohol, schwer in heißem Wasser. Wird nach kurzer Zeit durch oberflächliche Zers. gelb.

1-Brom-1-jod-äthen, α-Brom-α-jod-äthylen $C_2H_2BrI = CH_2:CBrI$. *B.* Aus rohem Chlorbromjodäthan (dargestellt aus C_2H_3Br und ClI) und alkoholischem Kali (HENRY, *Bl.* [2] **42**, 263). — Kp: 128—130°.

2-Brom-1-jod-äthen, β-Brom-α-jod-äthylen $C_2H_2BrI = CHBr:CHI$. *B.* Man schüttelt Acetylen mit einer wäßrigen Lösung von BrI, wäscht das erhaltene Produkt mit $Na_2S_2O_3$ und destilliert es mit Wasserdämpfen (PLIMPTON, *Soc.* **41**, 394; vgl. SSABANEJEW, *A.* **216**, 266). — Flüssig. Erstarrt bei +8°. Kp: 150° (korr.). Spez. Gew.: 2,750 (bei 0° in festem Zustande), 2,6272 bei 17,5°.

1.2-Dibrom-1-jod-äthen, $\alpha.\beta$-Dibrom-α-jod-äthylen $C_2HBr_2I = CBrI:CHBr$. *B.* Beim Versetzen einer wäßrigen Lösung von Jodpropiolsäure mit einer Lösung von Brom

in wäßrigem Bromkalium (HOMOLKA, STOLZ, *B.* 18, 2285). — Kleine, gelbliche Prismen (aus Äther). F: 66°.

2.2-Dibrom-1-jod-äthen, *β.β*-**Dibrom-*α*-jod-äthylen** $C_2HBr_2I = CBr_2:CHI$. *B.* Durch Einw. von wäßr. Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf C_2Br_2 (LAWRIE, *Am.* 36. 495). — Süßlich riechendes Öl. Kp_{15}: 91°. D^{24}: 2,952. — Gibt bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure bei —10° Dibromessigsäure.

1.2-Dijod-äthen, *α.β*- **oder symm. Dijod-äthylen, Acetylen-dijodid** $C_2H_2I_2 =$ CHI:CHI.

a) ***Feste Modifikation, trans-Form*** (?) $\overset{H\cdot C\cdot I}{\underset{I\cdot C\cdot H}{\cdot\cdot}}$ (?) (KEISER, *Am.* 21, 265). *B.* Beim Erhitzen von Acetylen mit Jod (BERTHELOT, *A.* 132, 122), neben der flüssigen Form (s. unten) (vgl. KEISER, *Am.* 21, 263). Beim Einleiten von Acetylen in ein Gemenge von Jod und absolutem Alkohol (SSABANEJEW, *A.* 178, 118). Entsteht neben Tetrajodäthylen bei der Einw. von Wasserdampf auf ein Gemisch von Jod und Calciumcarbid in CO_2-Atmosphäre (E. u. H. ERDMANN, *B.* 38, 239). — *Darst.* Durch Leiten von Acetylen auf mit absolutem Alkohol übergossenes Jod (100 g Jod und 200 g Alkohol); nach 3—4 Tagen gießt man in Wasser, behandelt mit etwas Natronlauge und krystallisiert aus Alkohol (BILTZ, *B.* 30, 1207). — Monokline Prismen (aus Alkohol) (JÄGER, *Z. Kr.* 45, 546). Riecht intensiv, charakteristisch, nicht unangenehm. F: 73° (BERTH.; S.). Kp: 192° (korr.) (PLIMPTON, *Soc.* 41, 392). Destilliert nicht unzersetzt (PATERNÒ, PERATONER, *G.* 19, 589), verflüchtigt sich aber leicht mit Wasserdämpfen (P., P.) und Alkoholdämpfen (BILTZ). Sublimierbar (S.). Spez. Gew.: 3,303 bei 21° (S.). — Gibt beim Überleiten von Chlor symmetrisches Tetrachloräthan, beim Übergießen mit Brom Tetrabromäthan (BILTZ; E. u. H. E.). Bei Behandlung mit alkoholischem Kali entstehen Acetylen und C_2I_2 (NEF, *A.* 298, 342). Gibt in Chloroform mit Chlor in einer Kältemischung das Jodidchlorid $Cl_2I\cdot CH:CHI$ (THIELE, HAAKH, *A.* 369, 135). Beim Erhitzen mit Sublimatlösung oder beim Behandeln mit Chlorjod entsteht Acetylenchlorojodid C_2H_2ClI (P., P., *G.* 19, 593).

Verbindung $C_2H_2I_2 + 4AgNO_3$. *B.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von Acetylendijodid mit 4 Mol.-Gew. $AgNO_3$ und erhitzt zum Kochen (SSABANEJEW, *A.* 216, 275). — Lange Nadeln. Wird von konzentrierter Salpetersäure bei 150—200° wenig angegriffen. Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser in seine Komponenten. Entwickelt mit HCl Acetylen.

b) ***Flüssige Modifikation, cis-Form*** (?) $\overset{H\cdot C\cdot I}{\underset{H\cdot C\cdot I}{\cdot\cdot}}$ (?) (KEISER, *Am.* 21, 263). *B.* Über Jod wird bei 140—160° 24—36 Stunden lang Acetylen geleitet; das feste Jodid wird durch wiederholtes Ausfrieren und fraktioniertes Schmelzen entfernt. — Farblose Flüssigkeit. Wird bei —21° fest. Kp: 185°. D^{20}: 3,0625. — Beim Stehen mit Jodwasserstoffsäure geht es langsam in das feste Acetylendijodid vom Schmelzpunkt 73° über. Mit Zinkstaub entwickelt die alkoh. Lösung Acetylen (K.).

2-Jod-1-jodoso-äthen, *β*-**Jod-*α*-jodoso-äthylen** $C_2H_2OI_2 = CHI:CH\cdot IO$. *B.* Aus dem zugehörigen Jodidchlorid (s. u.) mit kalter, 20%iger Sodalösung (THIELE, HAAKH, *A.* 369, 135). — Gelblich weiß, amorph. Verpufft bei ca. 62°. Ist sehr zersetzlich.

β-**Jod-*α*-jodidchlorid-äthylen,** *β*-**Jod-vinyljodidchlorid** $C_2H_2Cl_2I_2 = CHI:CH\cdot ICl_2$. *B.* Aus festem Dijodäthylen, gelöst in Chloroform, und Chlor in einer Kältemischung (THIELE, HAAKH, *A.* 369, 135). — Citronengelbe Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 37°. Ist leicht zersetzlich. Gibt mit kalter 20%iger Sodalösung Jodjodosoäthylen.

2-Brom-1.1-dijod-äthen (?), *β*-**Brom-*α.α*-dijod-äthylen** (?) $C_2HBrI_2 = CHBr:CI_2$ (?). *B.* Aus C_2HBr mittels ätherischer Jodlösung, neben wenig Bromtrijodäthylen (NEF, *A.* 298, 358). — Farbloses, schweres, angenehm süß riechendes Öl. Kp_{16}: 104°. Bräunt sich langsam an der Luft. — Wird durch alkoholisches Kali glatt in Dijodacetylen übergeführt.

Dibrom-dijod-äthen, Dibrom-dijod-äthylen $C_2Br_2I_2 = CBr_2:CI_2$ (NEF, *A.* 298, 353; LAWRIE, *Am.* 36, 504) oder CBrI:CBrI (LEMOULT, *C. r.* 136, 1334; *Bl.* [3] 33, 196). *B.* Als Hauptprodukt, neben Bromtrijodäthylen und Tribromjodäthylen, beim Behandeln von C_2I_2 (20 g in 40 ccm Chloroform) mit Brom (11,5 g in 12 ccm Chloroform) unter Kühlung mit Wasser (NEF, *A.* 298, 353). Aus C_2Br_2 und Jod in alkoh. Lösung (LEMOULT, *C. r.* 136, 1334; *Bl.* [3] 33, 196). — Schwach gelbliche Blättchen aus Eisessig (N.). Farblose, allmählich am Licht violett werdende Nadeln (LEM.). Gelbliche Nadeln aus Alkohol (LAW.). F: 95° (N.). — Wird von Ätzalkalien unter Bromabspaltung in C_2I_2 verwandelt (N.).

2-Chlor-1.1.2-trijod-äthen, *β*-**Chlor-*α.α.β*-trijod-äthylen** $C_2ClI_3 = CClI:CI_2$. *B.* Durch Einw. von Jod in Äther auf Mercurichloracetylid $Hg(C:CCl)_2$ (HOFMANN, KIRMREUTHER, *B.* 42, 4235). — Lichtgrüngelbe Platten (aus Eisessig); zeigt lebhafte Polarisationsfarben. Schmilzt bei 78—80°; verliert bei höherer Temp. Jod, der Rückstand verpufft schließlich unter Flammenerscheinung.

2-Brom-1.1.2-trijod-äthen, β-Brom-α.α.β-trijod-äthylen C_2BrI_3 = CBrI:CI₂. *B.* Als Nebenprodukt, neben Dibromdijodäthylen (Hauptprodukt) und Tribromjodäthylen, beim Behandeln von C_2I_2 mit Brom in Chloroform; ferner in geringer Menge (neben hauptsächlich Bromdijodäthylen) aus C_2HBr mittels ätherischer Jodlösung (NEF, *A.* **298**, 354, 360). — Gelbliche Blättchen (aus Eisessig). F: 135°. Wird durch alkoholisches Kali in der Kälte glatt in C_2I_2 übergeführt.

Tetrajod-äthen, Tetrajod-äthylen, Perjod-äthylen C_2I_4 = CI_2:CI_2. *B.* Beim Behandeln von Acetylenkupfer oder der Kupferverbindung der Propiolsäure $C_3H_2O_2$ mit einer wäßrigen Lösung von Jod in KI (HOMOLKA, STOLZ, *B.* **18**, 2283). Man tröpfelt langsam Wasser auf ein Gemisch aus 30 g Bariumcarbid, 30 g Jod und 75—100 ccm Benzol; nebenher entsteht Dijodacetylen (MAQUENNE, *Bl.* [3] **7**, 777). Neben Dijodacetylen beim Eintragen von Calciumcarbid bei 0° in eine konz. Lösung von Jod in Jodkalium (BILTZ, *B.* **30**, 1204; vgl. auch DE CHALMOT, *Am.* **19**, 877). Beim Erhitzen von Calciumcarbid mit Jod auf 170—200° (B.). Aus Dijodacetylen am Licht, wie auch beim Erwärmen in Lösungsmitteln (V. MEYER, PEMSEL, *B.* **29**, 1411; B.; vgl. auch SCHENCK, LITZENDORFF, *B.* **37**, 3457). Bei Einw. von konz. Schwefelsäure auf C_2I_2 in alkoholischer Lösung (B.). Beim Erhitzen von CI_4 für sich auf 120° oder durch Erwärmen von CI_4 mit Silberpulver und CS_2 (MOISSAN, *Bl.* [3] **7**, 746). — *Darst.* Aus Dijodacetylen und Jod (MAQUENNE, TAINE, *C.* **1894** I, 220), am besten in siedendem Toluol (BILTZ, *B.* **30**, 1205, 1206; BILTZ, KÜPPERS, *B.* **37**, 4415). Durch Einw. von Jod und Wasser auf Calciumcarbid in Benzol unterhalb 45° (neben Dijodäthylen) (E. u. H. ERDMANN, *B.* **38**, 237).

Citronengelbe, seidenglänzende Blättchen (aus Eisessig) (B.). Monokline Prismen (aus Benzollösung und wenig Alkohol) (JÄGER, *Soc.* **93**, 523; *Z. Kr.* **45**, 542). Geruchlos. F: 185° (Mo.), 192° (korr.) (MA.), 187° (M., P.), 187°, an kurzem Thermometer 182° (B.). Sublimiert im Vakuum in Tafeln. Mit Wasserdampf unter vermindertem Druck nicht flüchtig (B.). D: 4,38 (Mo.); D^{20}: 2,983 (J.). Sehr leicht löslich in CS_2, schwer in kaltem absoluten Alkohol (Mo.). Molek. Verbrennungswärme (fest, bei konst. Vol. und bei konst. Druck): 261,6 Cal. (BERTHELOT, *C. r.* **130**, 1101). — Dissoziiert im Sonnenlicht in Jod und C_2I_2 (NEF, *A.* **298**, 341). Zum Zerfall in C_2I_2 und Jod durch Wärme s. SCHENCK, LITZENDORFF, *B.* **37**, 3456. Gibt beim Überleiten von Chlor Hexachloräthan, mit Brom erst beim Erwärmen auf dem Wasserbade Hexabromäthan (B.). Bei der Einw. warmer rauch. Salpetersäure entsteht Trijodnitro-äthylen. Durch Erhitzen mit N_2O_4 im Rohr auf 90° bildet sich, neben viel Jod, Dijoddinitroäthylen (BILTZ, KEDESDY, *B.* **33**. 2194). Einw. verschiedener Agenzien: MOISSAN.

Wirkt antiseptisch [„Dijodoform“] (B.), eignet sich jedoch nicht zum Ersatz des Jodoforms (E. u. H. E.).

Verbindung mit Schwefel $C_2I_4S_{32}$ = CI_2:CI_2 + 4 S_8. *B.* Aus Tetrajodäthylen und Schwefel, beide in CS_2 (AUGER, *C. r.* **146**, 478). — Gelbe Tafeln. F: 97—103°.

2.2-Dibrom-1-nitro-äthen (?), β.β-Dibrom-α-nitro-äthylen (?) $C_2HO_2NBr_2$ = CH(NO_2):CBr_2(?). *B.* Beim Einleiten von bromhaltiger Luft in eine wäßrige Lösung von saurem styphninsaurem Natrium $C_6H(NO_2)_3(OH)(ONa)$ (MERZ, ZETTER, *B.* **12**, 2046); das ausgefällte Produkt wird durch Waschen mit wäßrigem Alkohol vom beigemengten Brompikrin befreit. — Große, sechsseitige, rhombische (GROTH) Prismen (aus $CHCl_3$). Schmilzt bei 112° und zersetzt sich bei 120—125°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol usw. — Verbindet sich nicht mit Brom bei 100°. Wird von Zinn und Salzsäure zu Äthylamin reduziert.

Tribrom-nitro-äthen, Tribrom-nitro-äthylen $C_2O_2NBr_3$ = C(NO_2)Br:CBr_2. *B.* Aus $C(NO_2)_2Br \cdot C(NO_2)Br_2$ bei der Destillation unter 50 mm Druck (SCHOLL, BRENNEISEN, *B.* **31**, 651). Bei der Einw. von N_2O_3 auf Tribromäthylen (ELBS, NEWMANN, *J. pr.* [2] **58**. 253). — Gelbliches, schweres, stechend riechendes Öl. Kp_{19}: 108—110°. — Addiert bei 100° Brom zu einer krystallinischen Verbindung: Pentabromnitroäthan (?).

Trijod-nitro-äthen, Trijod-nitro-äthylen $C_2O_2NI_3$ = C(NO_2)I:CI_2. *B.* Beim Einleiten von N_2O_3 in die ätherische Lösung von Dijodacetylen (BILTZ, *B.* **30**, 1209). Durch Eintragen von 3 g Dijodacetylen oder Tetrajodäthylen in 20 g rauch. Salpetersäure sowie durch Einw. von NO_2 oder N_2O_4 auf Dijodacetylen-Lösung (BILTZ, KEDESDY, *B.* **33**, 2191; vgl. NEF, *A.* **298**, 346). — Gelbe Nadeln mit rhombischem Querschnitt (aus $CHCl_3$ und Ligroin). F: 107°. — Wird von alkoholischem Kali oder alkoholischer Schwefelsäure nicht verändert (B.). Liefert mit Brom bei 100—110° Hexabromäthan, bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Alkohol Ammoniak (B., K.).

1.2-Dibrom-1.2-dinitro-äthen, symm. Dibrom-dinitro-äthylen (?) $C_2O_4N_2Br_2$ = C(NO_2)Br:CBr·NO_2 (?). *B.* Bei der Destillation von $C(NO_2)_2Br \cdot C(NO_2)Br_2$ unter 50 mm Druck (SCHOLL, BRENNEISEN, *B.* **31**, 652). — Große Krystalle (aus CS_2 durch Ligroin)

oder gelbliche Nadeln (aus heißem Ligroin) von süßlichem, stechendem Geruch. F: 45°. Fast unlöslich in kaltem Ligroin; leicht löslich in anderen organischen Lösungsmitteln.

1.2-Dijod-1.2-dinitro-äthen, symm. Dijod-dinitro-äthylen $C_2O_4N_2I_2 = C(NO_2)I:CI\cdot NO_2$. *B.* Durch Eintragen von 4 g Tetrajodäthylen in 25 g schwach erwärmte, rauchende Salpetersäure und 15 Min. langes Erwärmen der Mischung auf dem Wasserbad (BILTZ, KEDESDY, *B.* 33, 2194). Aus Tetrajodäthylen oder Dijodacetylen und N_2O_4 im Rohr bei 90°, neben viel Jod (B., K.). — Mattgelbe Nädelchen oder orangegelbe, monokline (STOLLEY) Säulen (aus Benzol und Ligroin). F: 68—69°. Sehr leicht löslich in Benzol, Alkohol. Nur kurze Zeit haltbar. — Wird von konz. Kalilauge unter Feuererscheinung zersetzt.

3. Propen, Propylen, Methyl-äthylen $C_3H_6 = CH_3\cdot CH:CH_2$.

Stellungsbezeichnung: $\overset{(3)}{C}H_3\cdot\overset{(2)}{C}H:\overset{(1)}{C}H_2$ bezw. $\overset{(\gamma)}{C}H_3\cdot\overset{(\beta)}{C}H:\overset{(\alpha)}{C}H_2$.

Bildung. Bei der pyrogenen Zersetzung vieler organischer Verbindungen, z. B. wenn die Dämpfe von Fuselöl (REYNOLDS, *A.* 77, 118) oder Petroleumäther [Kp: 60—90°] (PRUNIER, *J.* 1873, 347) durch ein glühendes Rohr geleitet werden. — Aus Methan und Kohlenoxyd bei dunkler Rotglut (BERTHELOT, *A.* 108, 196). Beim Glühen eines Gemenges von Calciumoxalat und Kaliumacetat (DUSART, *A.* 97, 127). — Neben anderen Alkylenen und Formaldehyd bei der gemäßigten Verbrennung von Isopentan oder n-Hexan über glühendem Platin; ebenso aus Isobutylalkohol (v. STEPSKI, *M.* 23. 788, 796, 801).

Propylen entsteht beim Durchleiten von Trimethylen durch glühende Röhren (TANATAR, *B.* 32, 702, 1965). Bei 550° ist die Umwandlung ziemlich vollständig (BERTHELOT, *C. r.* 129, 490). Dagegen liefert trocknes Trimethylen, langsam durch ein auf 360—370° erhitztes Rohr geleitet, nur sehr wenig Propylen (IPATJEW, HUHN, *B.* 36, 2015); Katalysatoren setzen die Umwandlungstemp. herab (vgl. auch IPATJEW, *B.* 35, 1063); bei Gegenwart von Platinmohr oder Al_2O_3 entstehen unter ähnlichen Bedingungen ca. 30 bezw. 15% Propylen [„Kontakt-Isomerisation"] (I., H.) Nach TANATAR (*Ph. Ch.* 41, 735) werden durch Platinschwarz schon bei 100° 40—45% in Propylen übergeführt.

Durch Überleiten von Propylalkohol-Dampf über fein pulverisierte, gereinigte Tierkohle bei ca. 300—400° (neben etwas Äthan und Formaldehyd) (SENDERENS, *C. r.* 144, 382), ebenso über Tonkugeln bei 300° (BOUVEAULT, *Bl.* [4] 3, 118). Durch Überleiten von Isopropylalkohol oder Propylalkohol über $AlPO_4$ oder gelinde geglühte Tonerde bei ca. 300° (SENDERENS, *C. r.* 144, 1110; *Bl.* [4] 1, 691, 693; 3, 201). — Aus Isopropyljodid (ERLENMEYER, *A.* 139, 228) oder Propyljodid (FREUND, *M.* 3, 633) und alkoholischem Kali. Bei Einw. von $AlCl_3$ auf Propylchlorid (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] 21, 616). Durch Überleiten von Propylchlorid über gefällte, unterhalb Rotglut entwässerte Tonerde bei 250° (SENDERENS, *C. r.* 146, 1213; *Bl.* [4] 3, 828). — Aus $CH_3\cdot CCl_2\cdot CH_3$ und Natrium bei 130° bis 150° (FRIEDEL, LADENBURG, *Z.* 1868, 48). Aus $CH_3\cdot CBr_2\cdot CH_3$ und Natrium (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 488). Aus Propylenbromid durch Erhitzen mit Kupfer, Wasser und KI auf 275° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 51, 56). Durch Einw. von Alkalimetallammoniumverbindungen auf Propylenbromid in flüssigem Ammoniak, neben anderen Produkten (CHABLAY, *C. r.* 142, 94). Bei Einw. von Magnesium auf Trimethylenbromid in Äther, neben Trimethylen und anderen Produkten (ZELINSKY, GUTT, *B.* 40, 3049). Aus Tribromhydrin beim Erwärmen mit Zinkstaub und 80%igem Alkohol (LESPIEAU, *Bl.* [3] 7, 261).

Aus Allylalkohol durch Einw. von Natriumammonium in flüssigem Ammoniak bei —40° (CHABLAY, *C. r.* 143, 124). Aus Allyljodid mit Zn und H_2SO_4 oder mit zinkhaltigem (THAN, *A.* 123, 189) Quecksilber und Salzsäure (BERTHELOT, LUCA, *A.* 92, 309), mit wäßr. Jodwasserstoffsäure (ERLENMEYER SEN., *A.* 139, 225), durch Einleiten von HI-Gas (MALBOT, *A. ch.* [6] 19, 358) oder in alkoh. Lösung mit Zink und konz. Chlorwasserstoffsäure (TOLLENS, HENNINGER, *A.* 156, 156). Auch als Nebenprodukt bei der Darstellung von Allyljodid (aus Glycerin und P_2I_4) wird Propylen gewonnen (BERTHELOT, LUCA, *A.* 92, 310; OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 354). — Aus Allylbromid, sowie aus γ-Brompropyläthyläther, durch Einw. von Zinkstaub in 95%igem Alkohol (WOLKOW, B. N. MENSCHUTKIN, *B.* 31, 3071). — Aus 1.3-Dibrompropen beim Erwärmen mit Zinkstaub und Alkohol (LESPIEAU, *Bl.* [3] 7, 261).

Propylen entsteht aus Perchlormethan und Zinkdiäthyl: $2CCl_4 + 3Zn(C_2H_5)_2 = 2C_3H_6 + 2C_2H_4 + 2C_2H_5Cl + 3ZnCl_2$ (BEILSTEIN, RIETH, *A.* 124, 242). Aus Bromoform und Zinkdiäthyl: $CHBr_3 + Zn(C_2H_5)_2 = C_3H_6 + C_2H_5Br + ZnBr_2$ (BEILSTEIN, ALEXEJEW, *J.* 1864, 470). Aus Dichloracetal und Zinkdiäthyl: $2C_2H_2Cl_2(O\cdot C_2H_5)_2 + 3Zn(C_2H_5)_2 = 4C_3H_6 + 2(C_2H_5)_2O + 2C_2H_5Cl + 2ZnO + ZnCl_2$ (PATERNÒ, *A.* 150, 134). — Neben Dipropylhydroxylamin, beim Erhitzen von Tripropylaminoxyd im Vakuum (MAMLOCK, WOLFFENSTEIN, *B.* 33, 160). Thymol zerfällt beim Erwärmen mit P_2O_5 glatt in Kresol und Propylen (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 616). — Bei der Elektrolyse von glutarsaurem Kalium mit 10 Volt und 2—2½ Amp. bei —5° bis +5° in CO_2-Atmosphäre (VANZETTI, *R. A. L.* [5] 13 II, 112; *G.* 34 II, 511).

Darstellung. Man läßt eine Lösung von Allyljodid in Eisessig auf granuliertes Zink fließen (LINNEMANN, *A.* **161**, 54). Eine alkoholische Lösung von Allyljodid wird unter Kühlung auf Zink gegossen (GLADSTONE, TRIBE, *B.* **6**, 1550; empfohlen auch von NIEDERIST, *A.* **196**, 358). — Durch energische Destillation größerer Mengen Glycerin mit Zinkstaub (CLAUS, *B.* **9**, 696; **18**, 2931). — FRIEDEL, SILVA (*J.* **1873**, 322) ließen 200 g Isopropylalkohol mit 650 g geschmolzenem $ZnCl_2$ 24 Stunden lang stehen und erhitzten dann. Man tröpfelt allmählich 4 Tle. n-Propylalkohol auf 3 Tle. P_2O_5 (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* **15**, 1498); auch Auftropfen von n-Propylalkohol auf stark erhitztes Chlorzink ist empfohlen worden (LE BEL, GREENE, *Am.* **2**, 23). Aus sirupöser Phosphorsäure und n-Propylalkohol oder Isopropylalkohol; der normale Alkohol braucht eine Temp. von 250°, der Isopropylalkohol zersetzt sich schon bei 210° (NEWTH, *Soc.* **79**, 917). Durch Überleiten von n-Propylalkohol über auf 560° erhitztes Al_2O_3 (IPATJEW, *B.* **36**, 1997) oder auch über auf 600° erhitzte Graphittiegelmasse (IPATJEW, *B.* **35**, 1059).

Physikalische Eigenschaften. Farbloses Gas. Wird bei 7—8 Atmosphären Druck flüssig (MOLTSCHANOWSKI, Ж. **21**, 32). Bleibt in flüssiger Luft flüssig (LADENBURG, KRÜGEL, *B.* **32**, 1821). Kp_{749}: —48,2° (L., KR., *B.* **33**, 638). Kritische Temperatur: NADESCHDIN, Ж. **15** [2], 26. — 1 Vol. Wasser absorbiert bei t°: 0,446506—0,022075 t + 0,0005388 t^2 Vol. Propylen (THAN, *A.* **123**, 187). Absoluter Alkohol löst 12—13 Vol., Eisessig 5 Vol. (BERTHELOT, *J.* **1854**, 453). Löslichkeit in konz. Schwefelsäure s. unten bei chemischem Verhalten. — Molekularbrechungsvermögen: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] **31**, 361. Molekulare Verbrennungswärme bei konst. Druck: 499,3 Cal. (BERTHELOT, MATIGNON, *Bl.* [3] **11**, 739; vgl. auch BERTHELOT, *A. ch.* [5] **23**, 184), 492,74 Cal. (THOMSEN, *Thermochem. Untersuch.* **4**, 66; *Ph. Ch.* **52**, 343).

Chemisches Verhalten. Beim Erhitzen auf 550° bleibt Propylen unverändert (BERTHELOT, *C. r.* **129**, 483). Über die Explosion mit Sauerstoff vgl. BONE, DRUGMAN, *Soc.* **89**, 672. Explosion im Gemisch mit Knallgas: MISTELI, *C.* **1905** II, 1075. Einw. von Ozon auf das in C_2H_5Cl gelöste Propylen: HARRIES, HAEFFNER, *B.* **41**, 3101. Gibt als Hauptprodukte der Oxydation mit $KMnO_4$ unter verschiedenen Bedingungen in der Kälte oder mit CrO_3 (bezw. Chromsäuregemisch): CO_2, Ameisensäure, Essigsäure und (besonders bei Anwendung von $KMnO_4$) Oxalsäure (O. u. F. ZEIDLER, *A.* **197**, 249). Wird durch festes, mit Wasser angefeuchtetes Permanganat glatt oxydiert; dabei entsteht hauptsächlich Essigsäure (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] **62**, 285). — Wird beim Überleiten mit überschüssigem Wasserstoff über frisch reduziertes Ni unterhalb 160° glatt zu Propan reduziert. Oberhalb 200° oder in Gegenwart einer ungenügenden Menge Wasserstoff tritt teilweise Sprengung der C-Kette ein unter Bildung einfacherer Methan-Kohlenwasserstoffe und einer geringen Menge flüssiger Kondensationsprodukte. Reines Propylen wird bei 350° durch Ni in ein Gemisch von Äthylen, Propan, Äthan, Methan und Wasserstoff zersetzt (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **134**, 1127). — Addiert leicht Chlor (CAHOURS, *A.* **76**, 283; REYNOLDS, *A.* **77**, 124), Brom (REYNOLDS; CAHOURS, *J.* **1850**, 496; WURTZ, *A.* **104**, 244) und an der Sonne oder bei 50—60° Jod (BERTHELOT, LUCA, *J.* **1854**, 453). Bromwasser reagiert mit Propylen nur langsam; überschüssiges Brom unter Wasser wirkt sofort ein (BERTHELOT, *C. r.* **129**, 483). Wird von kalt gesättigter Jodwasserstoffsäure schon in der Kälte absorbiert (BERTHELOT, *A.* **104**, 184; ERLENMEYER, *A.* **139**, 228; BUTLEROW, *A.* **145**, 275); verbindet sich nach BERTHELOT auch mit sehr konz. Chlor- und Bromwasserstoffsäure, besonders in der Hitze. Die Einw. von Jodwasserstoffsäure bei 0° liefert hauptsächlich Isopropyljodid neben geringen Mengen n-Propyljodid (MICHAEL, *J. pr.* [2] **60**, 445). Durch Chlorbrom erhält man auf 5 Tle $CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2Cl$ ca. 7 Tle. $CH_3\cdot CHCl\cdot CH_2Br$; durch Chlorjod auf 1 Tl. $CH_3\cdot CHI\cdot CH_2Cl$ ca. 4 Tle. $CH_3\cdot CHCl\cdot CH_2I$. Mit ClOH entsteht neben wenig $CH_3\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot OH$ (HENRY, *C. r.* **79**, 1258; **134**, 1071; *C.* **1906** II, 1550; *R.* **26**, 138) hauptsächlich $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl$ (MARKOWNIKOW, *Z.* **1870**, 423; *A.* **153**, 251; MICHAEL, *J. pr.* [2] **60**, 463). — 1 g reine absolute Schwefelsäure löst bei 18° 470 ccm Propylen unter Bildung von $[(CH_3)_2CH]_2SO_4$ (BERTHELOT, *A. ch.* [7] **4**, 104). Die Lösung in Schwefelsäure gibt beim Kochen mit Wasser Isopropylalkohol (B., *J.* **1855**, 611). — Einw. der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 571. — Verhalten gegen salzsaure Kupferchlorür-Lösung: BERTHELOT, *A. ch* [7] **23**, 36. Bei der Einw. auf Mercurisalze entstehen Propanolmercurisalze $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot HgX$ und Dimercuridiisopropyläthersalze $O[CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot HgX]_2$ (K. A. HOFMANN, SAND, *B.* **33**, 1354; SAND, SINGER, *B.* **35**, 3172; SAND, GENSSLER, *B.* **36**, 3704). Verhalten gegen Quecksilbersulfat: DENIGÈS, *C. r.* **126**, 1147; *A. ch.* [7] **18**, 389.

Polymere Formen des Propylens bilden sich z. B. beim Reduzieren von Propylenbromid mit Zink und Essigsäure. PRUNIER (*J.* **1873**, 320) erhielt ein bei 70—80° siedendes [C_6H_{12}?] und ein bei 330—340° [$C_{18}H_{36}$?] siedendes Produkt.

Propylen-kaliumplatinchlorür, Kaliumplatosemipropylenchlorid (vgl. JÖRGENSEN, *Z. a. Ch.* **24**, 168) KCl, C_3H_6, $PtCl_2 + H_2O$. *B.* Propylen wird in eine salz-

saure Lösung von $PtCl_2$ geleitet und dann mit KCl gefällt (BIRNBAUM, *A.* **145**, 72). — Gelbe Tafeln.

Propylen-nitrosit $C_3H_6O_3N_2$. *B.* Bei der Einw. von Stickoxyden (aus HNO_3 und As_2O_3) auf Propylen in äther. Lösung. Die weiße Substanz wird durch Umkrystallisieren aus Essigester gereinigt (DEMJANOW, *C.* **1901 II**, 333). — Prismen. F: 119—120°. — Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht Propylendiamin.

3-Fluor-propen-(1), γ-Fluor-propylen, Allylfluorid $C_3H_5F = CH_2F \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Allyljodid und AgF (MESLANS, *C. r.* **111**, 882; *A. ch.* [7] **1**, 374). — Lauchartig riechendes Gas. Wird bei —3° flüssig. Bei 13° lösen 100 Vol. Wasser: 2,8 Vol., 100 Vol. Alkohol: 60 Vol., 100 Vol. Äther: 90 Vol. — Beim Erhitzen mit Natrium entsteht Methan.

1-Chlor-propen-(1), α-Chlor-propylen, Propenylchlorid $C_3H_5Cl = CH_3 \cdot CH:CHCl$. *B.* Entsteht neben β-Chlorpropylen beim Behandeln von Propylenchlorid mit alkoholischem Kali (REBOUL, *A. ch.* [5] **14**, 464). Rein erhält man es aus Propylidenchlorid $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHCl_2$ und alkoholischem Kali bei 100° (REBOUL, *A. ch.* [5] **14**, 462). — Kp: 35—36°. — Verbindet sich mit Brom zu $C_3H_5ClBr_2$ (Kp: 177°) und mit Bromwasserstoff zu $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHClBr$ (Kp: 110°) und wenig $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2Cl$ (Kp: 120°) (R.). Alkoholisches Kali erzeugt bei 130—140° Allylen C_3H_4 (R.; vgl. WISLICENUS, *A.* **248**, 307).

Nach WISLICENUS (*A.* **248**, 297) entsteht ein 1-Chlor-propen-(1) vom Kp_{758}: 33,2—33,5° durch Erwärmen der α.β-Dichlorbuttersäure vom Schmelzp. 62,5—63° (Syst. No. 162) mit Sodalösung. Dasselbe wird von alkoh. Kali leichter in Allylen übergeführt als das 1-Chlor-propen-(1) von REBOUL und wird von WISLICENUS als stereoisomer mit REBOULS 1-Chlor-propen-(1) aufgefaßt.

2-Chlor-propen-(1), β-Chlor-propylen, Isopropenylchlorid $C_3H_5Cl = CH_3 \cdot CCl:CH_2$. *B.* Aus Propylenchlorid und alkoholischem Kali, neben α-Chlorpropylen (REBOUL, *A. ch.* [5] **14**, 464). Wird rein erhalten aus Chloracetol $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CH_3$ und alkoholischem Kali oder auch bei der Einw. von PCl_5 auf Aceton (FRIEDEL, *A.* **112**, 236; **134**, 263). — Kp_{760}: +23° (LINNEMANN, *A.* **138**, 125). Spez. Gew.: 0,931 bei 0° (OPPENHEIM, *A. Spl.* **6**, 357), 0,918 bei +9° (LINNEMANN, *A.* **138**, 125). — Gibt beim Kochen mit Natriumalkoholat (FR., *A.* **134**, 263) oder alkoholischem Cyankalium (CLAUS, *A.* **191**, 53) Allylen. Gießt man (4 Mol.-Gew.) konzentrierte Schwefelsäure auf β-C_3H_5Cl und destilliert, sobald beim Erwärmen keine Salzsäure mehr entweicht, mit viel Wasser, so geht Aceton über (OPPENHEIM). Beim Erhitzen von β-C_3H_5Cl mit 10 Vol. Wasser auf 140—180° entsteht ebenfalls Aceton (LINNEMANN, *A.* **161**, 66). Auch beim Erhitzen mit Mercuriacetat auf 100° wird Aceton gebildet (LINNEMANN, *A.* **138**, 125). Ein Gemenge von Zink und Essigsäure ist ohne Wirkung (LINNEMANN, *A.* **161**, 66). Ein Gemenge von HgO und HClO erzeugt Monochloraceton (LINNEMANN, *A.* **138**, 125). Mit Brom entsteht $C_3H_5ClBr_2$ (Kp: 170°) (FRIEDEL, *A.* **112**, 236; REBOUL), mit HI entsteht $CH_3 \cdot CClI \cdot CH_3$ (OPPENHEIM). Verbindet sich mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure schon in der Kälte zu $CH_3 \cdot CClBr \cdot CH_3$ (Unterschied und Trennung von α-Chlorpropylen) (REBOUL). Chlor erzeugt bei 0° im Dunkeln α-Chlorallylchlorid $CH_2Cl \cdot CCl:CH_2$ und im Sonnenlichte das Additionsprodukt $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CH_2Cl$ (FRIEDEL, SILVA, *J.* **1871**, 405).

3-Chlor-propen-(1), γ-Chlor-propylen, Allylchlorid $C_3H_5Cl = CH_2Cl \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Allyljodid und $HgCl_2$ in Alkohol oder aus Allyloxalat und $CaCl_2$ in Alkohol bei 100° (OPPENHEIM, *A.* **140**, 205). Aus Allylalkohol und PCl_3 (TOLLENS, *A.* **156**, 154). Man erhitzt einige Stunden lang Allylalkohol mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure auf 100° (ELTEKOW, Ж. **14**, 394). — *Darst.* Man sättigt Allylalkohol bei 0° mit trocknem Chlorwasserstoff-Gas und erhitzt 3 Stdn. unter Druck auf 100° (BRUYLANTS, *R.* **28**, 247).

$Kp_{772,5}$: 46—47,5° (T.); $Kp_{754,2}$: 44,8—45° (R. SCHIFF, *A.* **220**, 98). — D^0: 0,9547 (T.); $D^{12,5}$: 0,9371 (ZANDER, *A.* **214**, 143); D^{20}_4: 0,9379 (BRÜHL, *A.* **200**, 180); $D^{44,6}_4$: 0,90565 (R. SCHIFF). — n^{20}_α: 1,41245; n^{20}_D: 1,41538; n^{20}_γ: 1,42837 (BRÜHL, *A.* **200**, 180). Viscosität: PŘIBRAM, HANDL, *M.* **2**, 659; THORPE, RODGER, *Transact. Royal Soc. A* **185**, 487. — Verbrennungswärme für Allylchlorid-Dampf bei konst. Druck: 454,68 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 343). Ausdehnungskoeffizient: ZANDER, *A.* **214**, 142.

Verbindet sich mit Salzsäure zu Propylenchlorid (REBOUL, *A. ch.* [5] **14**, 461), mit rauchender Bromwasserstoffsäure zu $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ neben wenig $CH_2Cl \cdot CHBr \cdot CH_3$ (R., *A. ch.* [5] **14**, 487). Jodwasserstoff erzeugt Isopropyljodid (OPPENHEIM, *A. Spl.* **6**, 359). Mit HClO entsteht Allylalkoholchlorid $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot OH$ (v. GEYERFELT, *A.* **154**, 247; *B.* **6**, 720; HENRY, *B.* **3**, 352; **7**, 414). Behandelt man Allylchlorid mit konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht etwas Propylenchlorid; gibt man hierauf 8—10 Vol. Wasser hinzu und destilliert, so geht Propylenchlorhydrin $CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ über (OPPENHEIM, *A. Spl.* **6**, 367; vgl. HENRY, *R.* **22**, 325; MICHAEL, *B.* **39**, 2787). Allylchlorid verbindet sich mit

Brom zu $C_3H_5ClBr_2$ (Kp: 195°) (O., *A. Spl.* 6, 373). Wärmetönung bei der Addition von Brom: Luginin, Kablukow, *C.* 1907 II, 133). Liefert mit alkoholischem Kali Äthylallyläther (Oppenheim, *A.* 140, 206) und etwas Allen (Vaubel, *B.* 24, 1688).

1.1-Dichlor-propen-(1), α.α-Dichlor-propylen $C_3H_4Cl_2 = CH_3 \cdot CH:CCl_2$. *B.* Aus Butyrchloral $CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CHO$ und Kalilauge (Krämer, Pinner, *B.* 3, 388; *A.* 158, 47; Pinner, *A.* 179, 44; vgl. P., *B.* 8, 1562). Aus dem Alkoholat des Butyrchlorals $CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot C_2H_5$ unter dem Einfluß von verd. Kalilauge (Freundler, *Bl.* [4] 1, 201, 203). Beim Kochen von 2.2.3-trichlorbuttersaurem Silber mit Wasser (Judson, *B.* 3, 789). Bei der Destillation von 2.2.3-trichlorbuttersaurem Natrium (Valentin, *B.* 28, 2663). Durch Reduktion von asymm. Trichlor-isopropylalkohol mit Zinkstaub und Essigsäure (Wohl, Roth, *B.* 40, 215). Aus 50 g Essigsäuretrichlorisopropylester $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CCl_3$, 30 g Zinkspänen und 75 g 70%igem Alkohol unter Kühlung (Faworski, Joritsch, *C.* 1899 I, 778). — Kp: 78° (Krämer, Pinner; Judson), 76,5° (F., J.). D_0^0: 1,2030; $D_0^{19,5}$: 1,1764 (F., J.). — Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht Essigsäure (Lieben, Zeisel, *M.* 4, 536). Addiert ein Molekül Brom (K., P.; P.); mit HClO entsteht $C_3H_4Cl_4$ (P., *A.* 179, 47; vgl. dazu *B.* 8, 1562). Trägt man in ein Gemisch gleicher Teile 1.1-Dichlorpropen-(1) und Benzol Natrium ein, so scheidet sich ein natriumhaltiges Produkt ab, welches von Wasser, Alkohol und Äther heftig unter Entwicklung von Allylen zerlegt wird und bei der Einw. von CO_2 Tetrolsäure liefert (Pinner, *B.* 8, 898, 1562; 14, 1081). Liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 150° Allylen (Valentin). Einw. von rauchender Salpetersäure: Pinner, *A.* 179, 49.

1.2-Dichlor-propen-(1), Allylendichlorid $C_3H_4Cl_2 = CH_3 \cdot CCl:CHCl$. *B.* Aus $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CH_2Cl$ mit alkoholischem Kali oder durch Erhitzen mit Wasser im Rohr; im letzteren Falle neben viel 2.3-Dichlorpropen-(1) $CH_2Cl \cdot CCl:CH_2$ (Friedel, Silva, *J.* 1872, 322). — Kp: 75°. — Verbindet sich viel weniger begierig mit Brom als 2.3-Dichlorpropen-(1) und kann daher durch Brom von letzterem getrennt werden.

Dasselbe (?) 1.2-Dichlorpropen-(1) entsteht beim Erhitzen von 2.3.3-trichlorbuttersaurem Natrium (Szenic, Taggesell, *B.* 28, 2667). — Kp: 84—86°.

1.3-Dichlor-propen-(1), α.γ-Dichlor-propylen, „β-Epidichlorhydrin", „β-Chlorallylchlorid" $C_3H_4Cl_2 = CH_2Cl \cdot CH:CHCl$. *B.* Aus Trichlorhydrin und festem Kali bei gelindem Erwärmen, neben viel 2.3-Dichlorpropen-(1) (Reboul, *A. ch.* [3] 60, 38; Friedel, Silva, *J.* 1872, 323). In größerer Menge aus symm. Dichlorhydrin $C_3H_6OCl_2$ und $POCl_3$ (Friedel, Silva, *J.* 1872, 323) oder P_2O_5 (F., S.; Hartenstein, *J. pr.* [2] 7, 310). Aus Acrolein und PCl_5, neben 3.3-Dichlorpropen-(1) und 1.1.3-Trichlor-propan (Geuther, *Z.* 1865, 25; van Romburgh, *Bl.* [2] 36, 550; 37, 103). Beim Erhitzen von 3.3-Dichlorpropen-(1) (Allylidenchlorid) mit konzentrierter Salzsäure auf 100° (van Romburgh). — Flüssig; Kp: 106° (Fr., S.), 109° (H.). Spez. Gew.: 1,250 bei 0°, 1,218 bei 25° (Fr., S.), 1,233 bei 17,5° (H.). — Verbindet sich nicht mit rauchender Salzsäure bei 100—150° (F., S.). Alkoholisches Kali erzeugt bei 100° $CHCl:CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ (F., S.), Kaliumacetat den entsprechenden Essigester $C_2H_3O_2 \cdot C_3H_4Cl$ (Martynow, *B.* 8, 1318). Mit wäßriger Kalilauge entsteht $CHCl:CH \cdot CH_2 \cdot OH$ (v. R.). Natrium entwickelt nach Hartenstein (*J. pr.* [2] 7, 314) Allen; vgl. dagegen Béhal (*A. ch.* [6] 16, 364).

2.3-Dichlor-propen-(1), β.γ-Dichlor-propylen, „α-Epidichlorhydrin", „α-Chlorallylchlorid" $C_3H_4Cl_2 = CH_2Cl \cdot CCl:CH_2$. *B.* Entsteht neben wenig β-Epidichlorhydrin (s. o.) (Friedel, Silva, *J.* 1872, 323) aus Trichlorhydrin $C_3H_5Cl_3$ und festem Kali (Reboul, *A. ch.* [3] 60, 38) oder Natron (Pfeffer, Fittig, *A.* 135, 359; Smirnow, Ж, 35, 858; *C.* 1904 I, 576). Aus β-Chlorpropylen $CH_3 \cdot CCl:CH_2$ und Chlor im Schatten (Friedel, Silva, *J.* 1871, 404). Aus $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CH_2Cl$ durch Erhitzen mit Wasser im Rohr (Friedel, Silva, *J.* 1872, 322).

Flüssig; Kp: 94°; spez. Gew.: 1,236 bei 0°, 1,204 bei 25° (F., S.).

Verbindet sich mit rauchender Salzsäure bei 100° zu $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CH_2Cl$ und mit Brom zu $C_3H_4Cl_2Br_2$ (Kp: 205°) (F., S.). Mit ClOH entstehen symm. Dichloraceton $CO(CH_2Cl)_2$ und $CH_2Cl \cdot CCl_2 \cdot CH_2Cl$ (P., F.; Henry, *J.* 1882, 439). Liefert mit Natrium Allylen und Propylen (P., F.). Überführung in Allen: Smirnow. Alkoholisches Kali bildet den Äther $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CCl:CH_2$ (F., S.), Kaliumacetat den Ester $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CCl:CH_2$ (Henry, *B.* 5, 454), Rhodankalium Chlorallylsenföl $SCN \cdot CH_2 \cdot CCl:CH_2$ (H., *B.* 5, 188). Schüttelt man α-Epidichlorhydrin mit 6—7 Tln. H_2SO_4 und destilliert dann mit viel Wasser, so geht Monochloraceton über (Henry, *B.* 5, 190, 451). Mit Triäthylamin entsteht das Salz $CH_2:CCl \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_3Cl$ (Reboul, *C. r.* 95, 995). Kocht man α-Epidichlorhydrin mit KCN und absolutem Alkohol und zerlegt das Produkt mit alkoholischem Kali, so entstehen Tricarballylsäure $C_3H_5(CO_2H)_3$ und wenig einer Säure $HO \cdot CH_2 \cdot C(:CH_2) \cdot CO_2H$ (?) (Claus, *A.* 170, 126).

3.3-Dichlor-propen-(1), Allylidenchlorid, Acroleinchlorid $C_3H_4Cl_2 = CHCl_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Acrolein und PCl_5 (Hübner, Geuther, *A.* 114, 36); daneben entstehen

β-Epidichlorhydrin (s. o.) und β-Chlorpropylidenchlorid $CHCl_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ (GEUTHER, Z. 1865, 25; VAN ROMBURGH, *Bl.* [2] 36, 550; 37, 103). — Kp: 84,4° (korr.); spez. Gew.: 1,170 bei 24,5° (H., G.). — Mit Ammoniak bei 100° entsteht Acroleinammoniak (H., G.). Einw. von alkoh. Kali und von Natriumalkoholat: H., G., *A.* 114, 39; ARONSTEIN, *A. Spl.* 3, 181; G., *Z.* 1865, 27. Wandelt sich beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 100° in das isomere β-Epidichlorhydrin um (VAN ROMBURGH, *Bl.* [2] 36, 557). Liefert beim Erhitzen mit CaI_2 β-Chlorallyljodid $CH_2I \cdot CH : CHCl$ (VAN ROMBURGH, *R.* 1, 234).

1.1.2(?)-Trichlor-propen-(1) $C_3H_3Cl_3 = CH_3 \cdot CCl : CCl_2$ (?). *B.* Aus $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CHCl_2$ und alkoholischem Ammoniak oder Kali (BORSCHE, FITTIG, *A.* 133, 117; SZENIC, TAGGESELL, *B.* 28, 2668). — Flüssig. Kp: 115° (B., F.), 116—117° (S., T.). Spez. Gew.: 1,387 bei 14° (B., F.) — Bei der Einw. von Chlor entsteht ein krystallisiertes Pentachlorpropan (B., F.).

1.2.3-Trichlor-propen-(1) $C_3H_3Cl_3 = CH_2Cl \cdot CCl : CHCl$. *B.* Aus $CH_2Cl \cdot CCl_2 \cdot CH_2Cl$ und alkoholischem Kali (PFEFFER, FITTIG, *A.* 135, 361). — Flüssig. Kp: 142°. Spez. Gew.: 1,414 bei 20°.

3.3.3-Trichlor-propen-(1) $C_3H_3Cl_3 = CCl_3 \cdot CH : CH_2$. *B.* Aus asymm. Trichlorisopropylalkohol $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ durch P_2O_5 (VITORIA, *C.* 1905 I, 345; *R.* 24, 280), durch PCl_3 oder PCl_5, neben anderen Produkten (HENRY, *C.* 1905 I, 1697; *R.* 24, 337). Aus $Cl_2P \cdot O \cdot CH(CCl_3)(CH_3)$ bei der Einw. von Chlor (HENRY). — Aldehydartig riechende Flüssigkeit. Kp_{757}: 114—115°. Erstarrt in fester Kohlensäure + Äther und schmilzt bei —30° (V.), bei —50° bis —55° (H.). D^{13}: 1,359 (V.); D^{20}: 1,369 (H.). n: 1,47903 (V.), 1,48225 (H.); Mol.-Refraktion: V.; H. — Addiert 2 Atome Chlor oder Brom (V.).

Tetrachlor-propen $C_3H_2Cl_4$. *B.* Aus Pentachlorpropan $C_3H_3Cl_5$ vom Kp: 194° und alkoholischem Kali (BORSCHE, FITTIG, *A.* 133, 118). — Flüssig. Kp: 165°.

1.1.2.3.3-Pentachlor-propen-(1) $C_3HCl_5 = CCl_2 : CCl \cdot CHCl_2$. *B.* Entsteht neben symm. Hexachlorpropan aus symm.-Tetrachloraceton und PCl_5 (LEVY, CURCHOD, *A.* 252, 337). — Flüssig. Kp: 200°.

1.1.2.3.3.3-Hexachlor-propen-(1) $C_3Cl_6 = CCl_2 : CCl \cdot CCl_3$. *B.* Durch Zusatz von 1 Mol.-Gew. 20%iger alkoholischer Kalilauge zu einer alkoholischen Lösung von Heptachlorpropan und $^1/_2$-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad (FRITSCH, *A.* 297, 314). — Himbeerartig riechendes Öl. Kp_{30}: 122—123°. Kp: 209—210°. D_4^{20}: 1,7652. n_D^{20}: 1,5091. — Gibt durch Einw. von Natriumäthylat-Lösung Trichlor-orthoakrylsäureester (F.).

1-Brom-propen-(1), α-Brom-propylen $C_3H_5Br = CH_3 \cdot CH : CHBr$. *B.* Entsteht neben β-Brompropylen beim Behandeln von Propylenbromid mit alkoholischem Kali; man trennt vom β-Brompropylen durch Einw. von konz. Bromwasserstoffsäure, mit der sich β-Brompropylen leichter verbindet als α-Brompropylen (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 477). Aus Propylenbromid mit Phenolnatrium in 25%iger alkoholischer Lösung, neben wenig β-Brompropylen (SSOLONINA, *C.* 1899 I, 248). Aus Propylenbromid und Trimethylamin bei 100° in Alkohol (E. SCHMIDT, KLEINE, *A.* 337, 86). Entsteht in kleiner Menge beim Kochen von α.β-Dibrombuttersäure (aus Crotonsäure dargestellt) mit Sodalösung (C. KOLBE, *J. pr.* [2] 25, 391; WISLICENUS, LANGBEIN, *A.* 248, 325). — Kp: 59,5—60° bei 740 mm; spez. Gew.: 1,428 bei 19,5° (R., *A. ch.* [5] 14, 480). n_D: 1,45536 (CARRARA, *G.* [2] 23, 5). — Bei anhaltender Einw. von HBr entsteht wesentlich Propylenbromid und daneben Propylidenbromid (R., *A. ch.* [5] 14, 469, 480). Gibt mit alkoholischem Kali Allylen (R., *A. ch.* [5] 14, 481; W., L.), ebenso beim Erhitzen mit Triäthylamin auf 100° (REBOUL, *J.* 1881, 408).

Nach WISLICENUS, LANGBEIN (*A.* 248, 325) entsteht bei der Behandlung des Dibromids von obigem 1-Brom-propen-(1) mit Zinkstaub in Alkohol ein 1-Brom-propen-(1) vom Kp: 63—64°, das von alkoh. Kali schwerer in Allylen übergeführt wird als das 1-Brom-propen-(1) vom Kp: 59—60°. Nach WISLICENUS, LANGBEIN liegt hier Stereoisomerie vor.

2-Brom-propen-(1), β-Brom-propylen $C_3H_5Br = CH_3 \cdot CBr : CH_2$. *B.* Aus Propylenbromid und alkoholischem Kali, neben α-Brompropylen (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 477). Aus Propylenbromid mit Phenolnatrium in 25%iger alkoholischer Lösung als Nebenprodukt, neben viel α-Brompropylen (SSOLONINA, *C.* 1899 I, 248). Aus Bromacetol $CH_3 \cdot CBr_2 \cdot CH_3$ und alkoholischem Kali (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 474). Aus Allylen und konzentrierter Bromwasserstoffsäure, neben viel $CH_3 \cdot CBr_2 \cdot CH_3$ (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 474). — *Darst.* Man erhitzt 5—6 Stunden lang Bromacetol mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat auf 100° (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 475). — Kp: 47—48° bei 742 mm; spez. Gew.: 1,362 bei 20°, 1,39 bei 9° (R.). — Wird von $KMnO_4$ zu Propanolon oxydiert (HÖSSLE, *J. pr.* [2] 49, 405). Verbindet sich auch in der Kälte leicht mit HBr zu Bromacetol (R.). Mit Brom entsteht $C_3H_5Br_3$ (R.). Beim Erhitzen mit Mercuriacetat entsteht Aceton (LINNEMANN, *A.* 138, 125). Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kali oder Triäthylamin auf 100° Allylen (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 477; *J.* 1881, 408).

3-Brom-propen-(1), Allylbromid $C_3H_5Br = CH_2Br\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Allylalkohol und PBr_3 (TOLLENS, *A.* 156, 152). Man übergießt KBr mit verd. Schwefelsäure, erhitzt und läßt Allylalkohol zutropfen (GROSHEINTZ, *Bl.* [2] 30, 98). — *Darst.* Man sättigt Allylalkohol bei 0° mit HBr und kocht dann einige Stunden lang (JACOBI, MERLING, *A.* 278, 11 Anm.). Man destilliert langsam ein Gemisch aus 3 Mol.-Gew. wäßr. Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) und 1 Mol.-Gew. Allylalkohol (NORRIS, *Am.* 38, 633, 641).

$Kp_{758,3}$: 70—71° (T.). D^0: 1,461; D^{15}: 1,436 (T.); $D_0^{15,7}$: 1,4336 (ZANDER, *A.* 214, 145); D_4^{20}: 1,3980 (BRÜHL, *A.* 235, 6). n_α^{20}: 1,46166; n_D^{20}: 1,46545; n_γ^{20}: 1,48297 (BRÜHL, *A.* 235, 6). Viscosität: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 660; THORPE, RODGER, *Transact. Royal Soc. A.* 185, 477. Verbrennungswärme für Allylbromid-Dampf bei konst. Druck: 462,12 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* 52, 343). Ausdehnungskoeffizient: ZANDER, *A.* 214, 144.

Wärmetönung bei der Addition von Brom: LUGININ, KABLUKOW, *C.* 1907 II, 133. Verbindet sich mit HBr zu Propylenbromid und Trimethylenbromid (GEROMONT, *A.* 158, 370), mit HClO zu $CH_2Br\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot OH$ (HENRY, *B.* 3, 352; 7, 415, 758). Wird in Gegenwart von Mg in Äther durch CO_2 in Vinylessigsäure (HOUBEN, *B.* 36, 2897), durch Chlormethyläther in die (nicht rein erhaltene) Verbindung $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$ (LESPIEAU, *C. r.* 144, 1161), durch Aceton in Dimethylallylcarbinol (JAWORSKI, *C.* 1908 II, 1412; 1909 I, 856; *B.* 42, 436) übergeführt. Geschwindigkeit der Umsetzung mit primären aliphatischen Aminen: MENSCHUTKIN, *B.* 30, 2775; *C.* 1898 I, 700. Beim Kochen mit Benzol und Zinkstaub entstehen (n-)Propylbenzol und α.β-Diphenylpropan, beim Kochen mit Toluol und Zinkstaub o-Methylpropylbenzol und α.β-Ditolylpropan (SHUKOWSKI, Ж. 27, 297).

2-Chlor-1-brom-propen-(1) (?) $C_3H_4ClBr = CH_3\cdot CCl:CHBr$ (?). *B.* Aus $CH_3\cdot CClBr\cdot CH_2Br$ und alkoh. Kali (FRIEDEL, *A.* 112, 237) oder alkoh. Kaliumacetat (OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 372). — Flüssig. Kp: 105°.

3-Chlor-2-brom-propen-(1), „α-Bromallylchlorid" $C_3H_4ClBr = CH_2Cl\cdot CBr:CH_2$. *B.* Aus $CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2Cl$ und festem Kali (REBOUL, *A. Spl.* 1, 230; vgl. OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 374). Aus dem Bromallylalkohol $CH_2:CBr\cdot CH_2\cdot OH$ und PCl_5 (HENRY, *B.* 5, 453). — Flüssig. Kp: 126—127° (R.), 120° (H.). D^{14}: 1,69 (R.); D^{11}: 1,63 (H.).

2-Chlor-3-brom-propen-(1), „α-Chlorallylbromid" $C_3H_4ClBr = CH_2Br\cdot CCl:CH_2$. *B.* Aus $HO\cdot CH_2\cdot CCl:CH_2$ und PBr_3 (HENRY, *Bl.* [2] 39, 526). — Kp: 121°.

1.1-Dibrompropen-(1) $C_3H_4Br_2 = CH_3\cdot CH:CBr_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2.2.3-tribrombuttersaurem Natrium (VALENTIN, *B.* 28, 2664). — Kp: 125—126°. — Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali entsteht Allylen.

1.2-Dibrom-propen-(1), Allylendibromid $C_3H_4Br_2 = CH_3\cdot CBr:CHBr$. *B.* Aus Allylen und Brom (OPPENHEIM, *A.* 132, 126). Aus gebromtem Propylenbromid und Silberacetat bei 110—120° (LINNEMANN, *A.* 136, 56). — Kp: 132° (O.). D^0: 2,05 (O.); D^{15}: 1,98 (L.). — Entwickelt mit Natrium Allylen (L.).

1.3-Dibrom-propen-(1), „β-Epidibromhydrin", „β-Bromallylbromid" $C_3H_4Br_2 = CH_2Br\cdot CH:CHBr$. *B.* Aus $HO\cdot CH(CH_2Br)_2$ und P_2O_5 (LESPIEAU, *Bl.* [3] 6, 420; *A. ch.* [7] 11, 238). — Kp_{760}: 155—156°; Kp_{105}: 91°. Wird bei —75° fest und schmilzt dann bei —52°. D^0: 2,097. — Beim Behandeln mit Zinkstaub und Alkohol entsteht hauptsächlich Propylen.

2.3-Dibrom-propen-(1), „α-Epidibromhydrin", „α-Bromallylbromid" $C_3H_4Br_2 = CH_2Br\cdot CBr:CH_2$. *B.* Aus Tribromhydrin $C_3H_5Br_3$ und festem Kali (HENRY, *A.* 154, 371; vgl. REBOUL, *A. ch.* [3] 60, 42), neben Propargylbromid C_3H_3Br und etwas Dipropargyl C_6H_6 (HENRY, *B.* 14, 404; vgl. auch LESPIEAU, *A. ch* [7] 11, 235). Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Tribromhydrin mit Natrium (TOLLENS, *A.* 156, 168). — Kp: 140° bis 143° (T.). — Liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 130° $CH_2:CBr\cdot CH_2\cdot OH$ (H., *B.* 14, 404). Beim Erhitzen mit Zinkstaub und Alkohol entsteht Allen $CH_2:C:CH_2$ (GUSTAVSON, DEMJANOW, *J. pr.* [2] 38, 202).

1.1.2-Tribrom-propen-(1), α.α.β-Tribrom-propylen $C_3H_3Br_3 = CH_3\cdot CBr:CBr_2$. *B.* Aus Allylensilber und Brom in Gegenwart von Wasser (LIEBERMANN, *A.* 135, 276; vgl. HENRY, *B.* 7, 762). — Flüssig. — Zersetzt sich beim Destillieren unter Bildung von HBr und einer Verbindung $C_3H_4Br_2$ (L.).

1.2.3-Tribrom-propen-(1), α.β.γ-Tribrom-propylen, Propargyltribromid $C_3H_3Br_3 = CH_2Br\cdot CBr:CHBr$. *B.* Aus Propargylbromid C_3H_3Br und Brom (HENRY, *B.* 7, 761). Bei Einw. von KOH auf Allentetrabromid (LESPIEAU, *Bl.* [3] 7, 260; 13, 629; *A. ch.* [7] 11, 250). — Die Augen stark reizende Flüssigkeit. Kp_{10}: 89—90°; Kp_{30}: 110—112° (L.). D^0: 2,510 (L.); D^{10}: 2,53 (H.). — Bei Einw. von Zinkstaub und Alkohol entsteht Allylen (L.). Zersetzt sich beim Destillieren an der Luft (L.).

2.3.3-Tribrom-propen-(1), β.γ.γ-Tribrom-propylen $C_3H_3Br_3 = CHBr_2\cdot CBr:CH_2$. *B.* Aus Allylentetrabromid und alkoholischem Kaliumacetat (OPPENHEIM, *Z.* 1865, 719) oder

Natronlauge (PINNER, *A.* **179**, 59; *B.* **8**, 1562). — Siedet unzersetzt bei 183—185° (O.), bei 190—195° (P.). — Verbindet sich mit Brom zu krystallisiertem $C_3H_3Br_5$ (O.; P.).

Pentabrom-propen C_3HBr_5. *B.* Aus Allylbromid und jodhaltigem Brom bei 210° (MERZ, WEITH, *B.* **11**, 2243). — Öl; zersetzt sich völlig bei 180°. Mit Wasserdämpfen langsam flüchtig. — Gibt beim Erhitzen mit jodhaltigem Brom auf 280—300°: CBr_4, C_2Br_4, C_2Br_6.

2-Jod-propen-(1), β-Jod-propylen, Allylenhydrojodid $C_3H_5I = CH_3\cdot CI:CH_2$. *B.* Aus Jodacetol $CH_3\cdot CI_2\cdot CH_3$ und alkoholischem Kali (SSEMENOW, *Z.* **1865**, 725; OPPENHEIM, *Z.* **1865**, 719). — $Kp_{761,8}$: 82° (S.).; Kp: 93—103° (O.). D^0: 1,8346; $D^{16,4}$: 1,8028 (S.).

3-Jod-propen-(1), γ-Jod-propylen, Allyljodid $C_3H_5I = CH_2I\cdot CH:CH_2$. *B.* Bei der Einw. von P_2I_4 auf Glycerin (BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] **43**, 257). — *Darst.* Man bringt 1000 Tle. Jod und 1500 Tle. gut entwässertes Glycerin in eine Retorte, verdrängt die Luft durch CO_2 (KANONNIKOW, SAIZEW, *A.* **185**, 191) und fügt allmählich 300 g weißen Phosphor hinzu (WAGNER, *B.* **9**, 1810). Man destilliert im CO_2-Strome ab. Dem Allyljodid ist meist etwas Isopropyljodid beigemengt. Um es davon zu befreien, löst man es in Alkohol und schüttelt mit Quecksilber. Es scheidet sich $IHg\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ (s. Syst. No. **443**) ab, das man aus Alkohol umkrystallisiert und durch Destillation mit der theoretischen Menge Jod, gelöst in Alkohol, wieder in Allyljodid überführt (LINNEMANN, *A. Spl.* **3**, 263). — Man schüttelt in einer Retorte von 4 l Inhalt 2000 g käuflichen Glycerins mit 200 g rotem Phosphor und 60 g Jod, erhitzt bis zum Eintritt der Reaktion und läßt dann 440 g Jod, gelöst in Allyljodid (von einer früheren Darstellung oder in dem allmählich überdestillierenden) eintröpfeln. Man erhält das Gemisch in gelindem Sieden, gießt das (durch etwas Jod gefärbte) Destillat in die Retorte zurück und destilliert endlich das Allyljodid ab. Die wäßrige Schicht des Destillates enthält Allylalkohol, den man daraus durch Zusatz von K_2CO_3 abscheidet. Das Allyljodid wird vom beigemengten Allylalkohol durch wiederholtes Schütteln mit Wasser befreit (BÉHAL, *Bl.* [2] **47**, 876). — 160 Tle. Allylalkohol werden mit 254 g Jod und 20 g rotem Phosphor gemengt und nach 24 Stunden (im Kohlensäurestrome) destilliert (TOLLENS, HENNINGER, *A.* **156**, 156). — Man destilliert langsam ein Gemisch aus 3 Mol.-Gew. wäßr. Jodwasserstoffsäure (D: 1,70) und 1 Mol.-Gew. Allylalkohol. Ausbeute 58 % der Theorie (NORRIS, *Am.* **38**, 633, 641).

Kp_{734}: 101,5—102° (L., *A. Spl.* **3**, 267). — D_{0}^{12}: 1,848 (L.). D_{4}^{0}: 1,8293 (ZANDER, *A.* **214**, 146). — Viscosität: PŘIBRAM, HANDL, *M.* **2**, 661; THORPE, RODGER, *Transact. Royal Soc. A* **185**, 471. — Molek. Verbrennungswärme bei konst. Vol.: 476,85 Cal., bei konst. Druck: 478,33 Cal. (BERTHELOT, *C. r.* **130**, 1098). — Ausdehnungskoeffizient: Z., *A.* **214**, 145. — Zeigt in flüssigem SO_2 kaum meßbares Leitvermögen (WALDEN, *B.* **35**, 2028).

Einw. des Lichtes: CHARON, *C. r.* **128**, 738. — Mit Natrium entsteht Diallyl C_6H_{10} (B., L., *A.* **100**, 361). Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Allyljodid mit Zink und Salzsäure entweicht Propylen (T., H.). Auch beim Erhitzen von 1 Tl. Allyljodid mit 4 Tln. Bleiglätte im Rohr auf 130—150° entsteht Propylen (BÉHAL, *Bl.* [2] **48**, 790). Beim Einleiten von Jodwasserstoffgas in Allyljodid entsteht zunächst Propylenjodid, das durch überschüssigen Jodwasserstoff in Isopropyljodid verwandelt wird, beim Erwärmen in Propylen und Jod zerfällt (MALBOT, *A. ch.* [6] **19**, 355). — Gibt bei tiefer Temp. mit Chlor ein Jodidchlorid (THIELE, PETER, *A.* **369**, 154). Brom bildet Tribromhydrin (WURTZ, *A.* **104**, 247). Mit Chlorjod entsteht $C_3H_5Cl_2I$ (SIMPSON, *A.* **136**, 141). — Zerfällt bei längerem Erhitzen mit 20 Tln. Wasser glatt in HI und Allylalkohol (NIEDERIST, *A.* **196**, 350). — Geschwindigkeit der Reaktion mit $Na_2S_2O_3$: SLATOR, TWISS, *Soc.* **95**, 95. — Die Einw. von Hydrazinhydrat auf Allyljodid in Äther führt zu einer bei 102° schmelzenden Verbindung $C_9H_{17}N_2I$, die entweder als Triallylhydrazin-Jodhydrat oder als Diallylpyrazolidin-Jodhydrat aufzufassen ist (CURTIUS, WIRSING, *J. pr.* [2] **50**, 554). — Liefert beim Erhitzen mit $HgBr_2$ auf 200° HBr, C_3H_6, HgI_2 und Kohle (MONTGOLFIER, GIRAUD, *C. r.* **88**, 653). Verbindet sich direkt mit Quecksilber zu $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot HgI$ (ZININ, *A.* **96**, 363). Einw. von Magnesium: GRIGNARD, *C. r.* **132**, 560; ZELTNER, *J. pr.* [2] **78**, 121 Anm. Liefert im Gemisch mit Aceton bei der Einw. von Mg in Äther Dimethylallylcarbinol; analog reagieren andere Carbonylverbindungen (JAWORSKI, *C.* **1908** II, 1412; **1909** I, 856; *B.* **42**, 436). Reagiert mit Zink in Gegenwart von wasserfreiem Äther unter ausschließlicher Bildung von Diallyl; wird der Äther durch Benzol ersetzt, so tritt eine Kondensation zu Diallyl bei 0° nicht ein. Verbindet sich in Gegenwart von Zink und Benzol mit den Nitrilen R·CN zu Organozinkverbindungen $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C(R):N\cdot ZnI$, die durch Zers. mit H_2SO_4 bei 0° Alkylallylketone liefern; letztere lagern sich leicht in die isomeren Propenylketone um (BLAISE, *C. r.* **138**, 285, 636; *Bl.* [3] **33**, 39, 43). Liefert bei der Reaktion mit Chlorkohlensäureester (3 Mol. Allyljodid auf 1 Mol. Chlorkohlensäureester) und Zink in Äther neben anderen Produkten als Hauptprodukt Triallylcarbinol; mit Chloressigester entsteht analog Allylomethyldiallylcarbinol $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_2\cdot CH:CH_2)_2$ (A.

REFORMATSKI, *B.* **41**, 4086, 4091; *C.* **1909** I, 736). — Reaktion mit Cyansilber: LIEKE, *A.* **112**, 317.

1-Chlor-3-jod-propen-(1), „β-Chlorallyljodid" $C_3H_4ClI = CH_2I \cdot CH:CHCl$. *B.* Durch Erhitzen von β-Epidichlorhydrin $CH_2Cl \cdot CH:CHCl$ oder Allylidenchlorid $CHCl_2 \cdot CH:CH_2$ mit CaI_2 auf 100° (VAN ROMBURGH, *R.* **1**, 234, 236). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 162° (korr.). Spez. Gew.: 1,97 bei 18°. — Liefert mit Kali $CH_2(OH) \cdot CH:CHCl$. Verbindet sich leicht mit Quecksilber zu einer in Tafeln krystallisierenden Verbindung, die sich sehr leicht in kochendem Alkohol löst.

2-Chlor-3-jod-propen-(1), „α-Chlorallyljodid" $C_3H_4ClI = CH_2I \cdot CCl:CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von α-Epidichlorhydrin mit KI auf 100° (VAN ROMBURGH, *R.* **1**, 237). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 95° unter 40 mm. Spez. Gew.: 1,913 bei 15°. — Verbindet sich mit Quecksilber. Liefert mit Kali oder Silberoxyd $CH_2:CCl \cdot CH_2 \cdot OH$.

1.2-Dibrom-1-jod-propen-(1), α.β-Dibrom-α-jod-propylen, α-Jod-allylendibromid $C_3H_3Br_2I = CH_3 \cdot CBr:CBrI$. *B.* Aus α-Jodallylen C_3H_3I und Brom (LIEBERMANN, *A.* **135**, 275). — Schweres Öl.

1.2-Dijod-propen-(1), α.β-Dijod-propylen, Allylendijodid $C_3H_4I_2 = CH_3 \cdot CI:CHI$. *B.* Aus Allylen und einer Lösung von Jod in KI an der Sonne (OPPENHEIM, *Bl.* [2] **4**, 434). — Flüssig. Kp: 198°. Spez. Gew.: 2,62 bei 0°.

1.1.2-Trijod-propen-(1), α.α.β-Trijod-propylen, α-Jod-allylendijodid $C_3H_3I_3 = CH_3 \cdot CI:CI_2$. *B.* Aus Allylensilber und ätherischer Jodlösung (LIEBERMANN, *A.* **135**, 273). Aus α-Jodallylen $CH_3 \cdot C:CI$ und Jod in CS_2 (BRUCK, *B.* **26**, 845) oder in Äther (NEF, *A.* **308**, 310). Beim Erhitzen von 2.3-Dijodcrotonsäure mit Wasser auf 130° (BRUCK, *B.* **26**, 844). — Nadeln; zersetzt sich leicht am Lichte. Schmilzt bei 64° und zersetzt sich bei 78°. Sehr leicht löslich in Äther, weniger in Alkohol. — Gibt mit gepulvertem Kalihydrat α-Jodallylen (L.).

1.2.3-Trijod-propen-(1), α.β.γ-Trijod-propylen, Propargyltrijodid $C_3H_3I_3 = CH_2I \cdot CI:CHI$. *B.* Aus Propargyljodid und Jod (HENRY, *B.* **17**, 1132). — Kleine Nadeln. F: 40—41°. Schwer löslich in Äther, leicht in CS_2.

3-Nitro-propen-(1), γ-Nitro-propylen, Nitroallyl $C_3H_5O_2N = O_2N \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Ein Gemisch aus $AgNO_2$ und Sand wird mit 10 g Allyljodid (verdünnt mit dem dreifachen Volumen Äther) $^3/_4$ Stdn. lang auf höchstens 40° erwärmt (ASKENASY, V. MEYER, *B.* **25**, 1701). Durch Einw. von Allylbromid auf $AgNO_2$ bei Gegenwart von viel Äther (HENRY, *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* [3] **34**, 555). — Farblose Flüssigkeit von scharfem und bitterem Geschmack. Kp_{180}: 87—89°; Kp_{760}: 125—130°. D^{21}: 1,051 (H.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (H.). Verflüchtigt sich mit Ätherdämpfen (A., M.). — Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure erfolgt Spaltung in NH_3O und Acrylsäure (A., M.). — $Na \cdot C_3H_4O_2N$. Wird aus der Lösung in Alkohol durch Äther in Nädelchen gefällt. Leicht löslich in Wasser. Explodiert heftig bei 200° (A., M.).

3-Brom-3-nitropropen-(1), γ-Brom-γ-nitro-propylen $C_3H_4O_2NBr = O_2N \cdot CHBr \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Natrium-3-Nitro-propen-(1) und 1 Mol.-Gew. Bromwasser (ASKENASY, V. MEYER, *B.* **25**, 1708). — Stechend riechendes, nicht destillierbares Öl.

3-Azido-propen-(1), Allylazoimid, Allylazid $C_3H_5N_3 = N_3 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Kochen von 50 g Allylchlorid in 100 ccm Alkohol mit 50 g Natriumazid in 150 ccm Wasser (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **93**, 1177). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp_{760}: 76,5°. D_{25}^{25}: 0,924. — Konz. Schwefelsäure bewirkt lebhafte Zers. $SnCl_2$ spaltet Stickstoff ab. Brom erzeugt α.β-Dibrom-γ-triazopropan. Geht beim Erwärmen mit Essigsäure auf 50° in die Verbindung $C_6H_{10}N_6$ (s. u.) über.

Verbindung $C_6H_{10}N_6$. *B.* Beim Erwärmen von Allylazoimid mit Essigsäure auf 50° (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **93**, 1178). — Weiße Tafeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 192° (Zers.). Löslich in Aceton, Chloroform, schwer in Benzol, sehr wenig in Essigester, unlöslich in Petroläther. — Verd. Säuren spalten $^1/_3$ des Stickstoffs ab. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol.

4. Kohlenwasserstoffe C_4H_8, Butylene.

1. ***Buten-(1), α-Butylen, Äthyl-äthylen*** $C_4H_8 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *V.* Im Leuchtgase (LEBEL, *Bl.* [2] **28**, 461; COLSON, *Bl.* [2] **48**, 57). Im Benzol-Vorlauf (AHRENS, STAPLER, *B.* **38**, 1296; A., *C.* **1906** I, 510). — *B.* Aus Vinylbromid und Zinkdiäthyl (WURTZ, *A.* **152**, 22). Aus n-Butyljodid und alkoh. Kali (SAIZEW, *J. pr.* [2] **3**, 88; GRABOWSKY, SAIZEW, *A.* **179**, 330; LIEBEN, ROSSI, *A.* **158**, 164). Zu 73% durch Überleiten von n-Butylalkohol

über $AlPO_4$ bei 320°, neben 27% Isobutylen (SENDERENS, *C. r.* **144**, 1110; *Bl.* [4] **1**, 692). Zu 31,5% durch Überleiten von Isobutylalkohol über $AlPO_4$ bei 310°, neben 68,5% Isobutylen (SE.). Neben Isobutylen und Pseudobutylen aus Isobutylalkohol und erhitztem $ZnCl_2$ (FAWORSKI, DEBOUT, *J. pr.* [2] **42**, 153; WISLICENUS, SCHMIDT, *A.* **313**, 211). Aus n-Butylamin und salpetriger Säure, neben n-Butylalkohol (V. MEYER, *B.* **10**, 136). Neben anderen Produkten bei der Elektrolyse von n-valeriansaurem Kalium (PETERSEN, *Ph. Ch.* **33**, 306). Neben anderen Alkylenen und Formaldehyd bei der langsamen Verbrennung von Isopentan $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_3$ oder n-Hexan über glühendem Platin (v. STEPSKI, *M.* **23**, 788, 796). — Gas; im Kältegemisch kondensierbar; Kp_{758}: —5° (W.). Absorption durch H_2SO_4: MICHAEL, BRUNEL, *Am.* **41**, 135. — Über die Explosion mit Sauerstoff vgl. BONE, DRUGMAN, *Soc.* **89**, 675. Verbindet sich leicht mit HI zu sek.-Butyljodid (LI., R.), mit unterchloriger Säure zu gechlortem Methyläthylcarbinol $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl$ (SA.). Gibt mit nitrosen Dämpfen (aus HNO_3 und As_2O_3) in Äther Butylennitrosit $(C_4H_8O_3N_2)_x$, sowie eine stechend riechende, grünlichblaue Flüssigkeit, die bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure n-Butyraldehyd sowie Butylendiamin liefert (DEMJANOW, *B.* **40**, 245).

Butylen-nitrosit $(C_4H_8O_3N_2)_x$. *B.* Aus α-Butylen und den aus As_2O_3 und HNO_3 sich entwickelnden nitrosen Dämpfen in Äther, neben einer grünlichblauen Flüssigkeit (DEMJANOW, *B.* **40**, 245). — Farblose Prismen (aus Äther oder Essigester). F: 103—104°. Löslich in heißem Alkohol, Äther, Essigester.

2-Chlor-buten-(1), β-Chlor-α-butylen $C_4H_7Cl = CH_3\cdot CH_2\cdot CCl{:}CH_2$. *B.* Aus β.β-Dichlorbutan $CH_3\cdot CH_2\cdot CCl_2\cdot CH_3$ und alkoholischem Kali (BRUYLANTS, *B.* **8**, 412). — Flüssig. Kp: 55° (B.), 61—62° (DUPONT, *C. r.* **148**, 1522). n_D: 1,4168 (D.). — Gibt mit alkoholischem Kali Äthylacetylen (B.).

2-Brom-buten-(1) $C_4H_7Br = CH_3\cdot CH_2\cdot CBr{:}CH_2$. *B.* Aus $C_2H_5\cdot CHBr\cdot CH_2Br$ und alkoholischem Kali (REBOUL, *C. r.* **113**, 591; *Bl.* [3] **7**, 125). — Kp_{760}: 88°. D^{21}: 1,282. — Verbindet sich mit konz. Bromwasserstoffsäure bei 100° zu $C_2H_5\cdot CHBr\cdot CH_2Br$ und wenig $C_2H_5\cdot CBr_2\cdot CH_3$ (?) (Kp: 154—160°).

1.2-Dibrom-buten-(1), Butindibromid $C_4H_6Br_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CBr{:}CHBr$. *B.* Aus Butin-(1) und Brom, neben Butintetrabromid (DUPONT, *C. r.* **148**, 1523). — Flüssig. Kp: 150°. F: —49,5°. D^0: 1,887.

2.4-Dibrom-buten-(1) $C_4H_6Br_2 = CH_2Br\cdot CH_2\cdot CBr{:}CH_2$. *B.* Aus 1.2.4-Tribrombutan und 20% festem Kali in der Siedehitze (LESPIEAU, PARISELLE, *C. r.* **146**, 1035). — Flüssig. Kp_{14}: 57—60°.

1.1.2-Trijod-buten-(1), Butintrijodid $C_4H_5I_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CI{:}CI_2$. *B.* Aus der Kupferverbindung des Butins-(1) und Jod (DUPONT, *C. r.* **148**, 1523). — Weiße, lichtempfindliche Krystalle, F: 26°.

2. ***Buten-(2), β-Butylen, Pseudobutylen, α-β-Dimethyl-äthylen, symm. Dimethyläthylen*** $C_4H_8 = CH_3\cdot CH{:}CH\cdot CH_3$. *V.* Im Leuchtgase (COLSON, *Bl.* [2] **48**, 57). — *B.* Durch Erhitzen eines Gemenges von Methyljodid und Allyljodid mit Natrium (WURTZ, *A.* **144**, 235), neben wenig α-Butylen und Isobutylen (GROSHEINTZ, *Bl.* [2] **29**, 201). Aus Trithioaldehyd und Kupfer (ELTEKOW, *B.* **10**, 1904). Durch Einw. von Alkalimetallammoniumverbindungen auf Pseudobutylendibromid in flüssigem Ammoniak, neben anderen Produkten (CHABLAY, *C. r.* **142**, 94). Aus sek.-Butyljodid durch Silberacetat, Silberoxyd oder alkoholisches Kali (DE LUYNES, *A.* **129**, 200; **132**, 275; LIEBEN, *A.* **150**, 108). Beim Behandeln von α-Methyl-β-brom-buttersäure $C_5H_9O_2Br$ mit Sodalösung (PAGENSTECHER, *A.* **195**, 113). Beim Durchleiten von Methyl-äthyl-carbinol durch ein mit Tonerde gefülltes, auf 450° erhitztes Rohr (IPATJEW, SDZITOWECKY, *B.* **40**, 1829; *C.* **1908** I, 114). Neben wenig Äthyläthylen aus n-Butylalkohol und erhitztem $ZnCl_2$ (LE BEL, GREENE, *Am.* **2**, 24). Neben Isobutylen beim Erhitzen von Isobutyljodid mit Bleioxyd (ELTEKOW, *B.* **13**, 2404). Neben isomeren Butylenen beim Leiten von Isobutylchlorid über auf 500° bis 600° erhitzten Ätzkalk (NEF, *A.* **318**, 22). Neben Isobutylen beim Erhitzen von Isobutylalkohol mit Schwefelsäure (KONOWALOW, *B.* **13**, 2395). Aus Isobutylalkohol bei der Einw. auf erhitztes $ZnCl_2$, neben Isobutylen (NEVOLE, *Bl.* [2] **24**, 122; LE BEL, GREENE, *Am.* **2**, 23) und Äthyläthylen (FAWORSKI, DEBOUT, *J. pr.* [2] **42**, 153; vgl. IPATJEW, *B.* **36**, 2009). Neben isomeren Butylenen beim Überleiten von Isobutylalkohol über P_2O_5 und Bimsstein bei 430—480° (NEF, *A.* **318**, 211). Neben Isobutylen und anderen Produkten bei der Elektrolyse von isovaleriansaurem Kalium (PETERSEN, *Ph. Ch.* **33**, 295). Neben anderen Alkylenen und Formaldehyd bei der langsamen Verbrennung von Isopentan oder n-Hexan über glühendem Platin (v. STEPSKI, *M.* **23**, 788, 796). Beim Durchleiten von Fuselöl-Dämpfen durch eine glühende Röhre (WURTZ, *A.* **104**, 249; vgl. NEVOLE, *Bl.* [2] **27**, 64).

Darst. Man läßt Isobutylalkohol in dünnem Strahl in Chlorzink, welches in einer eisernen Flasche erhitzt wird, fließen, kondensiert die sich entwickelnden Gase über mit Schnee und Kochsalz gekühlter Schwefelsäure, welche mit 5 Gew.-Tln. Wasser verdünnt ist, bis die Schicht der kondensierten Kohlenwasserstoffe $^{1}/_{4}$ des Volums der Schwefelsäure erreicht. Dann schüttelt man bei gewöhnlicher Temp., solange die Kohlenwasserstoffschicht sich noch vermindert (2—3 Stdn.). Das Isobutylen löst sich in der Schwefelsäure, während Pseudobutylen nicht absorbiert wird. Man reinigt letzteres über das Dibromid, das durch Natrium wieder in Pseudobutylen übergeht, und über das Hydrojodid, das durch alkoh. Kali Pseudobutylen zurückliefert (LE BEL, GREENE, *Bl.* [2] **29**, 306; F., D., *J. pr.* (2) **42**, 152).

Kp: $+1^{\circ}$ bei 741,4 mm (LIEBEN). Erstarrt im Vakuum in einem Kältegemisch von Äther und fester Kohlensäure (DE LUYNES, *A.* **133**, 198). Absorption durch H_2SO_4: MICHAEL, BRUNEL, *Am.* **41**, 135. — Verbindet sich mit HI zu 2-Jodbutan (DE LUYNES, *A.* **132**, 276). Einw. von N_2O_3: DEMJANOW, *C.* **1899** I, 1064.

Das α.β-Dimethyl-äthylen kann theoretisch in zwei stereoisomeren Formen auftreten:

$$\begin{matrix} H\cdot C\cdot CH_3 \\ \| \\ H\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix} \text{ (cis-Form); } \quad \begin{matrix} H\cdot C\cdot CH_3 \\ \| \\ H_3C\cdot C\cdot H \end{matrix} \text{ (trans-Form).}$$

Hierüber liegen folgende Beobachtungen vor:

a) Niedriger siedende Form (nach WISLICENUS, TALBOT, HENZE [*C.* **1897** II, 262; *A.* **313**, 228, 242] cis-Form, nach PFEIFFER [*Ph. Ch.* **48**, 60] trans-Form). *B.* Beim Erwärmen von Hydrojodtiglinsäure mit Sodalösung (W., T., H.). — Wasserhelle, äußerst leicht bewegliche Flüssigkeit, Kp_{754}: $+1^{\circ}$ bis $1,5^{\circ}$ (W., T., H.). — Gibt mit Brom ein α.β-Dimethyl-äthylen-dibromid vom Kp: 158°, das durch alkoholisches Kali in α-Brom-α.β-dimethyl-äthylen vom Kp: 93,5° übergeht (W., T., H.).

b) Höher siedende Form (nach W., T., H. [*C.* **1897** II, 261, *A.* **313**, 228, 242] trans-Form, nach P. [*Ph. Ch.* **48**, 60] cis-Form). *B.* Beim Erwärmen von Hydrojodangelicasäure mit Sodalösung (W., T., H.). — Wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, Kp_{754}: $+2^{\circ}$ bis 2,7° (hauptsächlich 2,5°) (W., T., H.). — Gibt mit Brom ein α.β-Dimethyl-äthylendibromid vom Kp: 161°, das durch alkoholisches Kali α-Brom-α.β-dimethyl-äthylen vom Kp: 85—86° liefert (W., T., H.).

Pseudobutylen-nitrosit $(C_4H_8O_3N_2)_x$. *B.* Aus Pseudobutylen und N_2O_3 (DEMJANOW, *C.* **1899** I, 1064). — Farblose, pseudomonokline Prismen. F: 133—134°. Unlöslich in Wasser.

1-Chlor-buten-(2), Crotylchlorid $C_4H_7Cl = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Crotylalkohol und konz. Salzsäure (CHARON, *A. ch.* [7] **17**, 228). — Stechend riechende Flüssigkeit. Kp: 77°. D^0: 0,9491.

1.1-Dichlor-buten-(2), Crotylidenchlorid $C_4H_6Cl_2 = CH_3\cdot CH:CH\cdot CHCl_2$. *B.* Aus Crotonaldehyd und PCl_5 (KEKULÉ, *A.* **162**, 98). — Kp: 125—127°. Spez. Gew.: 1,131 bei 20°. — Gibt mit alkoholischem Kali $CH_3\cdot CH:CH\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$ und vielleicht etwas nicht rein isoliertes C_4H_5Cl.

1-Brom-buten-(2), Crotylbromid $C_4H_7Br = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Crotylalkohol durch PBr_3 (CHARON, *A. ch.* [7] **17**, 233). — Flüssig. Kp: 102—103°. D^0: 1,3119. — Durch Einw. von Zinkstaub entsteht Octadien-(2,6), durch Erhitzen mit Kaliumformiat Butadien-(1,3).

2-Brom-buten-(2), α-Brom-α.β-dimethyl-äthylen $C_4H_7Br = CH_3\cdot CH:CBr\cdot CH_3$. *B.* Aus (sterisch nicht einheitlichem) α.β-Dimethyl-äthylen-dibromid durch Erhitzen mit alkoh. Kali (WISLICENUS, HÖLZ, *A.* **250**, 231; W., P. SCHMIDT, *A.* **313**, 211), alkoh. Trimethylamin (E. SCHMIDT, KLEINE, *A.* **337**, 95) oder durch Einw. von Phenolnatrium (SSOLONINA, *C.* **1899** I, 248). — Über physikalische Eigenschaften vgl. unten bei den Komponenten. — Liefert bei der Oxydation mit verd. alkalischer Kaliumpermanganatlösung Dimethylketol $CH_3\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ (v. HÖSSLE, *J. pr.* [2] **49**, 405).

Über die beiden theoretisch möglichen stereoisomeren Formen liegen folgende Angaben vor:

a) Hochsiedende Form (nach WISLICENUS [*A.* **250**, 236; **313**, 216, 242] trans-Form, nach PFEIFFER [*Ph. Ch.* **48**, 58] cis-Form). *B.* Aus (sterisch einheitlichem) α.β-Dimethyl-äthylen-dibromid vom Kp: 158° (aus α.β-Dimethyl-äthylen Kp: $+1,5^{\circ}$ gewonnen) durch alkoh. Kali (W., TALBOT, HENZE, *C.* **1897** II, 262; *A.* **313**, 241). Aus 2.2.3-Tribrom-butan durch Zinkstaub in Alkohol (W., PÜCKERT, *A.* **250**, 250). Aus Angelicasäuredibromid durch Erhitzen mit Sodalösung (W., P., *A.* **250**, 247; vgl. W., HENZE, *A.* **313**, 246). — Isolierung der hochsiedenden Form aus ihrem Gemisch mit der niedrigsiedenden Form (wie es aus sterisch nicht einheitlichem α.β-Dimethyl-äthylen-dibromid entsteht): Man versetzt α.β-Dimethyl-äthylen-dibromid in Druckflaschen mit $1^{1}/_{2}$ Mol.-Gew. Ätzkali

in 15%iger alkoh. Lösung, erwärmt alsdann 1 Stde. lang auf 100°, wobei von den beiden gebildeten α-Brom-α.β-dimethyl-äthylenen wesentlich die niedrig siedende Form ein weiteres Molekül HBr unter Übergang in Dimethyl-acetylen abspaltet, und scheidet nach Abdestillieren der entstandenen Gase aus dem Rückstand mittels Eiswassers hochsiedendes α-Brom-α.β-dimethyl-äthylen ab (WISLICENUS, P. SCHMIDT, *A.* **313**, 216). — Angenehm riechendes Öl, Kp: 93—94°; D_4^{20}: 1,3206 (W., P. SCHM.). Refraktion und Dispersion: BRÜHL, *Ph. Ch.* **21**, 387; *B.* **29**, 2906. — Wandelt sich bei wiederholter Destillation oder bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur in die niedrig siedende Form um; die Umwandlung wird durch Gegenwart von HBr und durch Belichtung sehr beschleunigt (W., P. SCHM.). Wird bei 1-stdg. Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Kali in 15%iger alkoh. Lösung nur zu ca. 5,7% in HBr und Dimethyl-acetylen zersetzt (W., P. SCHM.).

b) Niedrigsiedende Form (nach WISLICENUS [*A.* **250**, 236; **313**, 222, 242] cis-Form, nach PFEIFFER [*Ph. Ch.* **48**, 58] trans-Form). Bildung aus Dimethyl-acetylen beim Schütteln mit 3 Vol. bei 0° gesättigter wäßr. Bromwasserstoffsäure (W., HÖLZ, *A.* **250**, 232; W., P. SCHM., *A.* **313**, 222). Aus (sterisch einheitlichem) α.β-Dimethyl-äthylen-dibromid vom Kp: 161° (aus α.β-Dimethyl-äthylen Kp: +2,5° gewonnen) durch alkoh. Kali (W., T., HE., *C.* 1897 II, 261; *A.* **313**, 241). Aus Tiglinsäuredibromid, durch Erhitzen mit Sodalösung (W., PÜCKERT, *A.* **250**, 246; vgl. JAFFÉ, *A.* **135**, 300; PAGENSTECHER, *A.* **195**, 127; FITTIG, *A.* **259**, 39 Anm.; W., HE., *A.* **313**, 246). — Angenehm riechendes Öl. Kp: 83,5—84,5°. D_4^{20}: 1,3152 (W., P. SCHM.). Refraktion und Dispersion: BRÜHL, *Ph. Ch.* **21**, 388; *B.* **29**, 2906. — Wandelt sich bei längerem Stehen namentlich im Lichte und besonders bei Gegenwart geringer Mengen freien Bromwasserstoffes teilweise in die höher siedende Form um, doch findet diese Reaktion in bedeutend geringerem Grade statt als der umgekehrte Vorgang (W., P. SCHM.). Wird bei 1-stdg. Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Kali in 15%iger alkoh. Lösung vollständig in HBr und Dimethyl-acetylen zersetzt (W., P. SCHM.).

1.4-Dibrom-buten-(2), Butadien-(1.3)-dibromide $C_4H_6Br_2 = CH_2Br\cdot CH:CH\cdot CH_2Br$.

a) Festes 1.4-Dibrom-buten-(2). *B.* Neben einem flüssigen Isomeren, durch Bromieren von Butadien-(1.3) mit 2 At.-Gew. Brom in sehr stark gekühlter Chloroform-Lösung (GRINER, *Bl.* [3] **9**, 218; *C. r.* **117**, 553; THIELE, *A.* **308**, 339). — Tafeln oder Blätter (aus Petroläther) (T.). F: 53—54°; Kp_{15}: 92—93° (G.) Äußerst flüchtig, greift die Augen stark an. Leicht löslich in Petroläther, Äthylalkohol und Methylalkohol, sehr leicht in den meisten anderen organ. Lösungsmitteln (T.). — Wird durch $KMnO_4$ zu 1.4-Dibrom-2.3-dioxy-butan vom Schmelzpunkt 87° (Dibromhydrin des dl-Erythrits) oxydiert (G., *C. r.* **117**, 554; T.). Zinkstaub und Alkohol regenerieren Butadien-(1.3) (T.). Bei Einw. von Brom (2 At.) in Chloroform-Lösung entstehen zwei stereoisomere 1.2.3.4-Tetrabrom-butane (F: 117° und 36—37°), von denen das niedriger schmelzende sich in größerer Menge bildet (T.) Gibt mit KOH bei 75° 1-Brom-butadien-(1.3) (WILLSTÄTTER, BRUCE, *B.* **40**, 3994). Liefert mit äther. Dimethylamin-Lösung 1.4-Bisdimethylamino-buten-(2) (W., VON SCHMÄDEL, *B.* **38**, 1997).

b) Flüssiges 1.4-Dibrom-buten-(2). *B.* Neben viel stereoisomerem festem 1.4-Dibrombuten-(2), beim Bromieren von Butadien-(1.3) mit 2 At.-Gew. Brom in der Kälte (G., *Bl.* [3] **9**, 218; *C. r.* **117**, 553; vgl. T., *A.* 308, 334). — Flüssig. Kp_{30}: 70°. — Wird durch $KMnO_4$ zu 1.4.Dibrom-2.3-dioxy-butan vom Schmelzpunkt 135° (Dibromhydrin des gewöhnlichen Erythrits) oxydiert (G., *C. r.* **117**, 554). Gibt mit Brom 1.2.3.4-Tetrabrom-butan vom Schmelzpunkt 39° (G.).

2.3-Dibrom-buten-(2), Dimethylacetylen-dibromid $C_4H_6Br_2 = CH_3\cdot CBr:CBr\cdot CH_3$.

a) Niedriger siedende Form (nach WISLICENUS [*A.* **250**, 238; **313**, 225] cis-Form, nach PFEIFFER [*Ph. Ch.* **48**, 58] trans-Form). *B.* Durch Eintropfen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Brom im vierfachen Vol. CS_2 in eine gekühlte und dunkel gehaltene Lösung von Dimethylacetylen in CS_2 (W., HÖLZ, *A.* **250**, 236; W., P. SCHMIDT, *A.* **313**, 225). — Öl. Kp_{740}: 146—146,5° (W., P. SCHM.). — Liefert mit Brom Dimethylacetylen-tetrabromid (W., HÖ.; W., P. SCHM.). Gibt beim Behandeln mit Zinkstaub in Alkohol das Brom schneller ab als das höher siedende Isomere (W., HÖ.; W., P. SCHM.).

b) Höher siedende Form (nach WISLICENUS [*A.* **250**, 238; **313**, 225] trans-Form, nach PFEIFFER [*Ph. Ch.* **48**, 58] cis-Form). *B.* Aus Dimethylacetylen-tetrabromid in alkoh. Lösung durch Zinkstaub (W., HÖ., *A.* **250**, 239; W., P. SCHM., *A.* **313**, 225). Aus 2.2.3-Tribrom-butan $CH_3\cdot CHBr\cdot CBr_2\cdot CH_3$ beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung (W., HÖ.; W., P. SCHM.). — Öl, Kp: 149—150° (W., HÖ.; W., P. SCHM.). — Liefert mit Brom Dimethylacetylentetrabromid (W., HÖ.; W., P. SCHM.). Spaltet unter dem Einfluß von Zinkstaub in Alkohol schwerer Brom ab als die niedriger siedende Form (W., HÖ.; W., P. SCHM.).

1-Jod-buten-(2), Crotyljodid $C_4H_7I = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2I$. *B.* Beim Behandeln von Butantriol-(1.2.3) $C_4H_{10}O_3$ mit Jod und Phosphor (LIEBEN, ZEISEL, *M.* **1**, 836). Aus Buten-(2)-ol-(1) durch rauchende Jodwasserstoffsäure (CHARON, *A. ch.* [7] **17**, 240). —

Scharf riechende Flüssigkeit. Kp: 131—133° (L., Z.), 132—133° (Zers.); Kp_{50}: 61—62° (CH.). D°: 1,6823 (CH.). — Geht beim Stehen in 6.7-Dijod-octen-(2) über (CH.). Verbindet sich leicht mit Quecksilber zu einer unbeständigen, krystallisierten Verbindung (L., Z.).

2.3-Dijod-buten-(2) $C_4H_6I_2 = CH_3 \cdot CI : CI \cdot CH_3$. *B.* Beim Stehen von Butin-(2) mit Jod + Alkohol (PERATONER, *G.* **22** II, 89). — Tafeln. F: 41,5°. Kp_{22}: 111°.

3. ***Methyl-propen, Isobutylen, „γ-Butylen", a.a-Dimethyl-äthylen, asymm. Dimethyl-äthylen*** $C_4H_8 = (CH_3)_2C : CH_2$. *V.* Im Leuchtgase (COLSON, *Bl.* [2] **48**, 57). — *B.* Durch Einw. von Alkalimetallammoniumverbindungen auf Isobutylendibromid in flüssigem Ammoniak, neben anderen Produkten (CHABLAY, *C. r* **142**, 94). — Durch Überleiten von Isobutylchlorid über wasserfreies $BaCl_2$ oder Chloride anderer zweiwertiger Metalle bei 300° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **141**, 238); über gefällte, unterhalb Rotglut entwässerte Tonerde bei 250—350° (SENDERENS, *C. r.* **146**, 1213; *Bl.* [4] **3**, 827). Neben isomeren Butylenen beim Leiten von Isobutylchlorid über auf 500° erhitzten Ätzkalk (NEF, *A.* **318**, 22). Aus Isobutyljodid und alkoholischem Kali (MARKOWNIKOW, *B.* **2**, 660; BUTLEROW, *B.* **2**, 660). Über Bildung aus Isobutylhaloiden und alkoh. Kali vgl. auch NEF, *A.* **309**, 136; **318**, 6. Neben Pseudobutylen durch Erhitzen von Isobutyljodid mit PbO (ELTEKOW, *B.* **13**, 2404). — Durch Zers. von Isobutylalkohol bei ca. 500° in Berührung mit Graphittiegelmasse oder Al_2O_3 (IPATJEW, *B.* **35**, 1061; **36**, 1997, 1998). Zu 68,5% durch Überleiten von Isobutylalkohol über $AlPO_4$ bei 310°, neben 31,5% Äthyl-äthylen (SENDERENS, *C. r.* **144**, 1110; *Bl.* [4] **1**, 692). Neben isomeren Butylenen bei der Zers. von Isobutylalkohol durch Porzellanerde bei 510° (IPATJEW, *B.* **36**, 2012), durch P_2O_5 und Bimsstein bei 430—480° (NEF, *A.* **318**, 211). Neben Pseudobutylen (KONOWALOW, *B.* **13**, 2395) durch Erhitzen von Isobutylalkohol mit Schwefelsäure (PUCHOT, *C. r.* **85**, 757; *A. ch.* [5] **28**, 508; LERMONTOW, *A.* **196**, 117 Anm.). Aus Isobutylalkohol und erhitztem $ZnCl_2$, neben Pseudobutylen (NEVOLE, *Bl.* [2] **24**, 122; LE BEL, GREENE, *Am.* **2**, 23; *Bl.* [2] **29**, 306) und Äthyl-äthylen (FAWORSKI, DEBOUT, *J. pr.* [2] **42**, 153; vgl. IPATJEW, *B.* **36**, 2009). — Bei 6-stdg. Erhitzen von tert.-Butylchlorid $(CH_3)_3CCl$ mit p-Nitrophenolnatrium in tert.-Butylalkohol im Rohr auf 110° (SPIEGEL, KAUFMANN, *B.* **39**, 2640). Aus tert.-Butylchlorid beim Leiten über auf 400—500° erhitzten Ätzkalk (NEF, *A.* **318**, 24). Aus tert.-Butyljodid und alkoh. Kali (BUTLEROW, *A.* **144**, 19; vgl. auch NEF, *A.* **309**, 137). Beim Erhitzen von Trimethylcarbinol mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 und 2 Vol. H_2O) (BUTLEROW, *A.* **144**, 22). Beim Überleiten von Trimethylcarbinol über fein verteiltes Cu zwischen 280° und 400° (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **136**, 986), über Bimsstein bei 500° (NEF, *A.* **318**, 210). Durch Überleiten von Trimethylcarbinol-Dämpfen über auf 480—500° erhitzte Graphittiegelmasse (I., *B.*, **35**, 1064) oder über $AlPO_4$ bei 200° (SENDERENS, *C. r.* **144**, 1110; *Bl.* [4] **1**, 693). — Zu 27% durch Überleiten von Butanol-(1) über $AlPO_4$ bei 320°, neben 73% Äthyl-äthylen (SENDERENS, *C. r.* **144**, 1110; *Bl.* [4] **1**, 692). — Bei der Elektrolyse von isovaleriansaurem Kalium (KOLBE, *A.* **69**, 269; BUTLEROW, *B.* **3**, 95), neben Pseudobutylen (PETERSEN, *Ph. Ch.* **33**, 295) und anderen Produkten. Bei der Elektrolyse von Trimethylessigsäure (P.). — Neben anderen Produkten bei der langsamen Verbrennung von Isopentan oder Isobutylalkohol über glühendem Platin (v. STEPSKI, *M.* **23**, 788, 801). Beim Durchleiten der Dämpfe von Fuselöl durch eine glühende Röhre (BUTLEROW, *A.* **145**, 277; vgl. NEVOLE, *Bl.* [2] **27**, 64).

Darst. Man fügt zu 4 Tln. alkoh. Kali (aus 1 Tl. KOH und 3 Tln. 90%igem Alkohol) 1/2 Tl. festes Kali, läßt darauf allmählich 2 Tle. Isobutyljodid einwirken und erwärmt (BUTLEROW, *Z.* **1870**, 238; *B.* **3**, 422, 623). — Man erhitzt 200 g Isobutylalkohol mit 200 g einer Schwefelsäure, welche durch Verdünnen von gewöhnlicher englischer Schwefelsäure mit dem fünften Teil ihres Gewichtes Wasser bereitet wurde, und Talk, gepulvertem Glas oder Quarzsand (LERMONTOW; KONOWALOW; HELL, ROTHBERG, *B.* **22**, 1738). Um das erhaltene Gemisch von Isobutylen und Pseudobutylen zu trennen, leitet man es in bei 0° gesättigte, gekühlte Jodwasserstoffsäure, wobei $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHI \cdot CH_3$ und $(CH_3)_2CI \cdot CH_3$ entstehen. Die Jodide tröpfelt man in die doppelte Menge siedenden Wassers, welches tert.-Butyljodid unter Abspaltung von HI zersetzt. Man fängt das entweichende Isobutylen auf; zurück bleibt sek.-Butyljodid (SCHESCHUKOW, Ж. **18**, 211; *B.* **19** Ref., 545; NEF, *A.* **318**, 23 Anm.; vgl. indessen IPATJEW, SDZITOWECKY, *B.* **40**, 1829). — Man leitet Isobutylalkoholdampf durch ein mit Al_2O_3 gefülltes, auf 500° erhitztes Kupfer- oder Glasrohr (IPATJEW, *B.* **36**, 1997) oder über auf 300° erhitzte Tonkugeln (BOUVEAULT, *Bl.* [4] **3**, 118).

Gas, riecht unangenehm leuchtgasartig. Wird bei 15—18° unter 2—2½ Atmosphären Druck flüssig (B., *A.* **144**, 21). Kp: —6° (B., *Z.* **1870**, 236). Verbrennungswärme bei konst. Druck: 650,620 Cal. (THOMSEN, *Thermochem. Untersuch.* **4**, 70; *Ph. Ch.* **52**, 343). Kritische Temperatur: 150,7° (NADESCHDIN, Ж. **15** [2], 27). Absorption durch H_2SO_4: MICHAEL, BRUNEL, *Am.* **41**, 135. (Über Einw. von H_2SO_4 s. auch weiter unten). — Beim

Durchleiten von Isobutylen durch ein dunkelrotglühendes Rohr entstehen: Wasserstoff, Methan, Äthylen, Propylen, Vinyläthylen, Benzol, Toluol und Naphthalin (NOYES, *J.* 1888, 806). Wird durch Al_2O_3 oder $ZnCl_2$ bei 550—600° nicht zu Pseudobutylen isomerisiert (IPATJEW, *B.* **36**, 2008, 2010). Über die Explosion mit Sauerstoff vgl. BONE, DRUGMAN, *Soc.* **89**, 675. Gibt bei der vorsichtigen Oxydation mit $KMnO_4$ (1 Atom-Gew. Sauerstoff auf 1 Mol.-Gew. Isobutylen) wesentlich Isobutylenglykol, neben etwas Oxyisobuttersäure, Essigsäure und Aceton (WAGNER, *B.* **21**, 1232). Bei energischerer Oxydation mit $KMnO_4$ (2 Mol.-Gew. Sauerstoff auf 1 Mol.-Gew. Isobutylen) wurden CO_2, Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure erhalten, mit CrO_3 daneben noch Aceton (F. u. O. ZEIDLER, *A.* **197**, 244, 251). Läßt man Isobutylen mit einem Gemisch von 1 Tl. konz. Schwefelsäure und 1 Tl. Wasser bei gewöhnlicher Temp. stehen, bis völlige Auflösung erfolgt ist, so wird lediglich Trimethylcarbinol gebildet (BUTLEROW, *A.* **180**, 246; **189**, 48). Erwärmt man hingegen nach erfolgter Auflösung des Isobutylens in dem Gemisch von 1 Tl. konz. Schwefelsäure und 1 Tl. Wasser die Flüssigkeit auf 100°, so trübt sie sich unter Ausscheidung von öligem Diisobutylen C_8H_{16} (BUTLEROW, *A.* **180**, 247; **189**. 48). Läßt man Isobutylen durch ein mäßig gekühltes Gemisch von 5 Tln. H_2SO_4 und 1 Tl. Wasser absorbieren, so erfolgt Polymerisation zu Triisobutylen $C_{12}H_{24}$ (BUTLEROW, Ж. **11**, 198; *B.* **12**, 1482). Isobutylen liefert mit wäßriger Oxalsäure-Lösung (5—10 %) bei 35—40° Trimethylcarbinol (MIKLASCHEWSKY, *B.* **24** Ref., 269). Bei der Einw. von Chlor entstehen: tert.-Butylchlorid $(CH_3)_3CCl$, Isobutenylchlorid $CH_3\cdot C(CH_2Cl):CH_2$, Isobutylendichlorid $(CH_3)_2CCl\cdot CH_2Cl$, $\alpha.\gamma$-Dichlor-isobutylen $CH_3\cdot C(CH_2Cl):CHCl$ und Trichlorisobutan $CH_3\cdot CCl(CH_2Cl)_2$ (POGORZELSKI, *C.* **1905** I, 667), bei der Einw. von Brom: Isobutylendibromid $(CH_3)_2CBr\cdot CH_2Br$, Tribromisobutan $CH_3\cdot CBr(CH_2Br)_2$ und tert.-Butylbromid $(CH_3)_3CBr$ (POGORZELSKI, *C.* **1905** I, 797), bei der Einw. von Jod in Jodkalium: α-Isobutylenoxyd und Trimethylcarbinol (POGORZELSKI, *C.* **1906** I, 331). Verbindet sich mit HCl ausschließlich zu tert.-Butylchlorid (ZALESSKY, *B.* **5**, 480; PUCHOT, *A. ch.* [5] **28**, 549; LE BEL, *Bl.* [2] **28**, 462; IPATJEW, DECHANOW, *C.* **1904** II, 691). Liefert mit wäßr. Bromwasserstoffsäure glatt tert.-Butylbromid $(CH_3)_3CBr$ (ROOZEBOOM, *B.* **14**, 2396; IPATJEW, OGONOWSKY, *B.* **36**, 1989); mit 40 %igem Bromwasserstoff-Eisessig dagegen gleichzeitig 6—7 % prim.-Isobutylbromid $(CH_3)_2CH\cdot CH_2Br$ (I., O.). Gibt mit HI nur tert.-Butyljodid (B., *A.* **144**, 22; L., D.). Leitet man Isobutylen in erwärmte Jodwasserstoffsäure (D: 1,75), so entsteht neben tert.-Butyljodid Trimethylcarbinol, infolge von Zersetzung des tert.-Butyljodids durch Wasser; bei 65° wird mehr Trimethylcarbinol erhalten als bei höherer oder niederer Temperatur (SCHESCHUKOW, Ж. **18**, 208). Verbindet sich mit unterchloriger Säure zu 1-Chlor-2-methyl-propanol-(2) (KRASSUSKI, *C.* **1901** I, 996; MICHAEL, LEIGHTON, *J. pr.* [2] **64**, 103; *B.* **39**, 2157). Bei der Einw. von salpetriger Säure (aus As_2O_3 und HNO_3) auf Isobutylen entsteht als Hauptprodukt ein blaues Öl, das sich durch Zinn und Salzsäure zu Isobutylendiamin reduzieren läßt, daneben krystallinisches, wohl mit dem Öl polymeres, Isobutylennitrosit (s. u.) (SSIDORENKO, *C.* **1907** I, 399). Einw. von konz. Salpetersäure: HAITINGER, *M.* **2**, 287. Liefert mit Amylnitrit + HCl α-Chlor-isobutyraldoxim $(CH_3)_2CCl\cdot CH:N\cdot OH$ (IPATJEW, SSOLONINA, *C.* **1901** II, 1201). Einw. auf Quecksilbersalze: DENIGÈS, *C. r.* **126**, 1043, 1147; K. A. HOFMANN, SAND, *B.* **33**, 1356. Verbindet sich in Gegenwart von $ZnCl_2$ mit Acetylchlorid zu einem Keton $(CH_3)_2CCl\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, das in der Wärme sofort in Mesityloxyd und HCl zerfällt (KONDAKOW, Ж. **26**, 12). Liefert beim Stehen mit Essigsäureanhydrid + $ZnCl_2$ Essigsäure-tert.-butylester und Mesityloxyd (K., *B.* **27** Ref., 942).

Isobutylen-mercuroso-mercuri-nitrat $C_4H_8(HgNO_3)(Hg_2NO_3)$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von $HgNO_3$ mit Trimethylcarbinol oder Isobutylen (DENIGÈS, *C. r.* **126**, 1043, 1045). — Orangefarbener Niederschlag, unlöslich in Wasser. — Explodiert durch Stoß und Erhitzen, entwickelt beim Behandeln mit HCl reichliche Mengen Isobutylen.

Isobutylen-quecksilbersulfat $C_4H_8(HgSO_4\cdot HgO)_3$. *B.* Durch Einleiten von Isobutylen in eine warme, saure Lösung von Quecksilbersulfat (DENIGÈS, *C. r.* **126**, 1147). — Gelber Niederschlag. Löst sich in Salzsäure unter Aufbrausen, indem Isobutylen entweicht.

Über andere aus Isobutylen und Quecksilbersalzen dargestellte Verbindungen s. Syst. No. 443 u. 444.

Isobutylen-nitrosit $(C_4H_8O_3N_2)_x$. *B.* Entsteht neben viel einer blauen flüssigen Verbindung bei der Einw. von salpetriger Säure (aus As_2O_3 + HNO_3) auf Isobutylen in Äther (SSIDORENKO, *C.* **1907** I, 399). — Farblose Krystalle. F: 80°. Schmilzt zu einer blauen Flüssigkeit. Löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer und mit blauer Farbe. — Ist mittels Sn + HCl zu Isobutylendiamin reduzierbar.

Verbindung $C_4H_8O_4N_2$. *B.* Entsteht in sehr kleiner Menge beim Behandeln von Isobutylen mit konzentrierter Salpetersäure (HAITINGER, *M.* **2**, 287). — Krystalle.

Dieselbe (?) Verbindung erhielten BEILSTEIN, KURBATOW (*B.* **14**, 1621) bei eintägigem Kochen des Petroleums von Tiflis (Kp: 40—50°) mit Salpetersäure (spez. Gew.: 1,53). — Glänzende, breite Nadeln (aus Alkohol). F: 95—96°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich

in siedendem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol, sehr leicht in Äther, CS_2, Ligroin. Nicht destillierbar; verflüchtigt sich langsam mit Wasserdämpfen.

1-Chlor-2-methyl-propen-(1), α-Chlor-isobutylen, „Isocrotylchlorid" C_4H_7Cl = $(CH_3)_2C:CHCl$. *B.* Bei der Einw. von NH_3 oder alkoholischem Kali auf Isobutylidenchlorid (OECONOMIDES, *Bl.* [2] 35, 499). Entsteht auch in kleiner Menge bei der Einw. von PCl_5 auf Isobutyraldehyd (OE.). Durch Einw. von alkoh. Kali auf Isobutylendichlorid (MOUNEYRAT, *A. ch.* [7] 20, 533). Als Hauptprodukt, neben $CH_2Cl \cdot C(CH_3):CH_2$, bei der Einw. von P_2O_5 auf $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2Cl$; man trennt die Isomeren durch Erhitzen mit alkoh. Kali, welches 1-Chlor-2-methyl-propen-(1) kaum angreift (MICHAEL, LEIGHTON, *J. pr.* [2] 64, 104; vgl. KRASSUSKI, *C.* 1901 I, 996; *J. pr.* [2] 64, 390). Bei der Einw. von Zinkstaub auf Acetonchloroform in Alkohol (JOZITSCH, *C.* 1899 I, 606). — Flüssig. Kp: 65° bis 68° (OE.). Kp_{775}: 68—69°; D_0^0: 0,9416 (POGORZELSKI, *C.* 1905 I, 668). D^{16}: 0,925 (MO.). — Wird bei 100° von Wasser, sowie von alkoh. Kali kaum angegriffen (MI., L.; P.).

3-Chlor-2-methyl-propen-(1), γ-Chlor-isobutylen, Isobutenylchlorid C_4H_7Cl = $CH_2Cl \cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Zusammenbringen von Isobutylen mit Chlor, namentlich bei 0° oder darüber (SCHESCHUKOW, Ж. 16, 495; POGORZELSKI, *C.* 1905 I, 667). Beim Destillieren von Isobutylenchlorhydrin $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2Cl$ über wasserfreie Oxalsäure oder P_2O_5, neben viel $(CH_3)_2C:CHCl$ (KRASSUSKI, *C.* 1901 I, 996; *J. pr.* [2] 64, 390; vgl. MICHAEL, LEIGHTON, *J. pr.* [2] 64, 104). — Kp: 71,5° bis 72,5° (P.). Spez. Gew.: 0,955 bei 0°; 0,933 bei 20°. — Liefert mit Natriumalkoholat oder mit alkoholischem Kali Äthylisobutenyläther $C_2H_5 \cdot O \cdot C_4H_7$ (SCH.; P.). Geht beim Erwärmen mit Pottaschelösung oder 10 %igem Kali in Isopropenylcarbinol $CH_2(OH) \cdot C(CH_3):CH_2$ über (SCH.; P.). Verbindet sich mit rauchender Salzsäure bei 100° zu Isobutylendichlorid $(CH_3)_2CHCl \cdot CH_2Cl$ (SCH.). Liefert beim Erhitzen mit Wasser Isobutyraldehyd (P.).

Bis-isobutenylchlorid $(C_4H_7Cl)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Isobutenylchlorid $CH_2Cl \cdot C(CH_3):CH_2$ mit 10 %iger Kalilauge, neben Isobutenol $HO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH_2$ (POGORZELSKI, *C.* 1905 I, 668). Entsteht auch bei wiederholter Destillation von Isobutenylchlorid (P.). — Kp: 209—210°. D_0^0: 1,0934.

1.1-Dichlor-2-methyl-propen-(1), α.α-Dichlor-isobutylen $C_4H_6Cl_2$ = $(CH_3)_2C:CCl_2$. *B.* Bei der Einw. von Zinkstaub auf Acetonchloroform in Alkohol (JOZITSCH, *C.* 1899 I, 606). Aus 37 g Essigsäure-acetonchloroformester $CCl_3 \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$, 15 g Zinkspänen und 40 g 90 %igem Alkohol unter Kühlung (85 % Ausbeute) (FAWORSKI, JOZITSCH, *C.* 1899 I, 778). — Kp: 107,5—108,5°. D_0^0: 1,1697; D_0^{20}: 1,1449 (F., J.).

1.3-Dichlor-2-methyl-propen-(1), α.γ-Dichlor-isobutylen $C_4H_6Cl_2$ = $CH_2Cl \cdot C(CH_3):CHCl$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf Isobutylen, neben anderen Reaktionsprodukten (POGORZELSKI, *C.* 1905 I, 668). — Kp_{760}: 131,5—132,5°. D_0^0: 1,1948; D_0^{20}: 1,1726. — Liefert beim Oxydieren mit 1 %iger $KMnO_4$-Lösung wahrscheinlich β-Chlor-α-oxy-isobutyraldehyd (Kp_{30}: 78—80°).

Pentachlor-isobutylen $C_4H_3Cl_5$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf Trimethylcarbinol (LIEBEN, *B.* 8, 1017). — Öl. Kp: 185—188° bei 460 mm.

1-Brom-2-methyl-propen-(1), α-Brom-isobutylen, „Isocrotylbromid" C_4H_7Br = $(CH_3)_2C:CHBr$. *B.* Aus Isobutylendibromid und alkoholischem Kali (BUTLEROW, *Z.* 1870, 524), Trimethylamin (E. SCHMIDT, KLEINE, *A.* 337, 90) oder Phenolnatrium (SSOLONINA, *C.* 1899 I, 248). Beim Erwärmen einer wäßrigen Lösung von α.β-dibromisovaleriansaurem Natrium (MASSOT, *B.* 27, 1226; ARIFF, *A.* 280, 260). — Kp: 91° (B.); 98—99° (M.). D^0: 1,3544; $D^{16,5}$: 1,3254 (POGORZELSKI, *C.* 1899 I, 773). D_0^{20}: 1,320 (M.). — Verbindet sich leicht mit HBr zu $(CH_3)_2CBr \cdot CH_2Br$ (REBOUL, *Bl.* [3] 7, 126). Liefert durch Einw. von Natrium Diisocrotyl (P.). Wird von höchst konzentriertem wäßr. oder alkoh. Kali bei 130° kaum angegriffen (B.). Erhitzen mit alkoh. Kali oder Natriumalkoholat auf 170° ergibt $(CH_3)_2C:CH \cdot O \cdot C_2H_5$ (B.). Chromsäurelösung oxydiert zu Aceton; feuchtes Silberoxyd erzeugt bei 100° Isobuttersäure (B.).

Dibrom-isobutylen $C_4H_6Br_2$ = $(CH_3)_2C:CBr_2$ oder $CH_2:C(CH_3) \cdot CHBr_2$. *B.* Aus Tribromisobutan $(CH_3)_2CBr \cdot CHBr_2$ und alkoholischem Natron (NORTON, WILLIAMS, *Am.* 9, 89) oder Kaliumacetat (POGORZELSKI, *C.* 1905 I, 798). — Kp: 154—155°.

Hexabrom-2-methyl-propen-(1), Hexabrom-isobutylen $C_4H_2Br_6$. *B.* Beim Erhitzen von Hexabrom-isobutan $C_4H_4Br_6$ mit jodhaltigem Brom auf 320—340° (MERZ, WEITH, *B.* 11, 2245). — Undeutliche Krystalle. F: 52—53°. Leicht löslich in Alkohol. Langsam mit Wasserdämpfen flüchtig.

1-Nitro-2-methyl-propen-(1), α-Nitro-isobutylen $C_4H_7O_2N$ = $(CH_3)_2C:CH \cdot NO_2$. Zur Konstitution vgl. BOUVEAULT, WAHL, *Bl.* [3] 25, 912. — *B.* Beim Eintröpfeln von 1 Tl. Salpetersäure (D: 1,52) in 1 Tl. Trimethylcarbinol $(CH_3)_3C \cdot OH$ (HAITINGER, *A.* 193, 368).

Entsteht auch in kleiner Menge neben CO_2, Aceton und Fettsäuren beim Behandeln von Isobutylen mit konzentrierter Salpetersäure (HAITINGER, *A.* **193**, 382; *M.* **2**, 286). Durch Einw. von Natronlauge auf *α*-Nitro-dimethylakrylsäureäthylester bei 50° (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* **131**, 1211; *Bl.* [3] **25**, 912; **29**, 517). — Blaßgelbes Öl von stechendem Geruch. Kp: 154—158° (unter schwacher Zers.) (H., *A.* **193**, 371); Kp_{40}: 80° (B., W., *Bl.* [3] **29**, 518); Kp_{10}: 50° (B., W., *C. r.* **131**, 1212; *Bl.* [3] **25**, 911). D_4^0: 1,052 (B., W., *Bl.* [3] **29**, 518). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Natronlauge, daraus durch Säuren fällbar (H., *A.* **193**, 377). — Bei kräftiger Reduktion entsteht wesentlich Ammoniak (H., *A.* **193**, 373); bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in Äther oder mit Zinkstaub und Essigsäure in Äther wird Isobutyraldoxim gebildet (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* **134**, 1146; *Bl.* [3] **29**, 518). Zerfällt beim Erhitzen mit 20 Tln. Wasser auf 100° in Aceton und Nitromethan (H., *A.* **193**, 374). — $Na\cdot C_4H_6O_2N$. Gelblicher pulveriger Niederschlag, äußerst löslich in Wasser (H., *A.* **193**, 377).

4. Tetrabrom-Derivat eines ***normalen Butens von ungewisser Lage der Doppelbindung.*** Dibromerythrendibromid $C_4H_4Br_4$. *B.* Aus Dibrom-erythren $C_4H_4Br_2$, das aus 1.2.3.4-Tetrabrombutan durch alkoholisches Kali entsteht, und Brom (GRIMAUX, CLOËZ, *Bl.* [2] **48**, 34). — Prismen. F: 67°.

5. Kohlenwasserstoffe C_5H_{10}, Amylene.

1. ***Penten-(1), n-Propyl-äthylen*** $C_5H_{10} = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Bei der Destillation der Boghead-Kohle (BROCHET, *Bl.* [3] **7**, 567). — Flüssig. Kp: 39—40°. — Bei der Einw. von $KMnO_4$ entstehen Ameisensäure, Bernsteinsäure und etwas Buttersäure. Mit HI entsteht 2-Jod-pentan.

Als Penten-(1) ist vielleicht auch ein Kohlenwasserstoff C_5H_{10} aufzufassen, welcher neben anderen Produkten bei der Einw. von Allyljodid auf Zinkäthyl entsteht (WURTZ, *A.* **123**, 203; **127**, 55; **148**, 136; vgl. WAGNER, SAIZEW, *A.* **179**, 304).

2-Chlor-penten-(1), *α*-Chlor-*α*-propyl-äthylen $C_5H_9Cl = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CCl:CH_2$. *B.* Aus 2.2-Dichlor-pentan $CH_3\cdot CCl_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ und alkoholischem Kali (BRUYLANTS, *B.* **8**, 411). — Flüssig. Kp: 95—97°. Spez. Gew.: 0,872 bei 5,1°. — Läßt sich durch alkoh. Kalilauge in Pentin-(1) überführen.

1.2-Dibrom-penten-(1) $C_5H_8Br_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CBr:CHBr$. *B.* Aus Propylacetylen und Brom (BRUYLANTS, *B.* **8**, 411). — Flüssig. Kp: 190°.

1.2-Dijod-penten-(1) $C_5H_8I_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CI:CHI$. *B.* Aus Pentin-(1), Jod und Alkohol (PERATONER, *G.* **22** II, 93). — Flüssig. Siedet unter 22 mm Druck bei 130° bis 133° (nicht ganz unzersetzt).

4-Nitro-penten-(1), *α*-Nitro-*α*-allyl-äthan $C_5H_9O_2N = CH_3\cdot CH(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Allyljodid und alkoholischem Kalium-Nitroäthan (GAL, *J.* **1873**, 333). — Nicht unzersetzt flüchtiges Öl. Gibt mit Zink und Salzsäure ein bei 85° siedendes Amin $C_5H_9\cdot NH_2$.

2. ***Penten-(2), α-Methyl-β-äthyl-äthylen, symm. Methyl-äthyl-äthylen*** $C_5H_{10} = CH_3\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_3$. *B.* Bei der Destillation der Boghead-Kohle (BROCHET, *Bl.* [3] **7**, 567). Aus dem Jodid des Diäthylcarbinols und alkoh. Kali (WAGNER, SAIZEW, *A.* **175**, 373; **179**, 302). Penten-(2) entsteht (neben anderen Produkten) auch bei der Zers. von aktivem Amylalkohol durch $ZnCl_2$ (TISSIER, *Bl.* [3] **9**, 100; KONDAKOW, Ж. **24**, 113; *B.* **25** Ref., 570); es bildet daher einen Bestandteil des käuflichen Amylens. Bromhydroäthylcrotonsäure $C_6H_{11}O_2Br$ zerfällt durch Soda schon bei 0° in CO_2, HBr und symm. Methyläthyläthylen (FITTIG, *A.* **200**, 30). Das Amylen aus Chloroform und Zinkäthyl (BEILSTEIN, RIETH, *A.* **124**, 245) ist wahrscheinlich symm. Methyläthyläthylen. — Kp: 36° bei 740,8 mm (W., S., *A.* **175**, 374). — Verbindet sich leicht mit HI zu 2-Jodpentan (BROCHET). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen Oxalsäure, Propionsäure und Essigsäure (BROCHET).

4-Chlor-penten-(2) $C_5H_9Cl = CH_3\cdot CH:CH\cdot CHCl\cdot CH_3$. *B.* Aus Penten-(2)-ol-(4) und PCl_5 (REIF, *B.* **41**, 2741). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp: 103—106° (Zers.).

3.4-Dichlor-penten-(2) $C_5H_8Cl_2 = CH_3\cdot CHCl\cdot CCl:CH\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Methyl-chlorpropenyl-carbinol $C_3H_4Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ mit PCl_5 (GARZAROLLI-THURNLACKH, *A.* **223**, 160). — Flüssig. Kp: 142—144° bei 736 mm. Schwerer als Wasser. Riecht durchdringend. — Wandelt sich beim Kochen mit Wasser teilweise in Methyl-chlorpropenyl-carbinol um.

3. ***2-Methyl-buten-(1), α-Methyl-α-äthyl-äthylen, asymm. Methyl-äthyl-äthylen*** $C_5H_{10} = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Entsteht neben Isopropyläthylen $(CH_3)_2CH\cdot CH:CH_2$ durch Einw. alkoholischer Kalilauge auf das Jodid des Gärungsamylalkohols (Wischnegradsky, *A.* **190**, 358; Eltekow, *B.* **10**, 707). Neben Trimethyläthylen $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_3$ in geringer Menge aus dem Jodid des Dimethyläthylcarbinols $(CH_3)_2CI\cdot C_2H_5$ durch alkoh. Kalilauge (Wagner, Ж. **20**, 74; *B.* **21**, 1235; Kondakow, *B.* **22** Ref., 251). Entsteht auch (neben anderen Produkten) bei der Zers. von Gärungsamylalkohol durch $ZnCl_2$ und findet sich daher im käuflichen Amylen (vgl. Wischnegradsky, *A.* **190**, 346, 366; Kondakow, *B.* **25** Ref., 570). Durch Überleiten von Gärungsamylalkohol über auf 350° erhitztes Al_2O_3, neben Trimethyläthylen und Isopropyläthylen (Ipatjew, *B.* **36**, 2001). Durch Überleiten von Gärungsamylalkohol über $AlPO_4$ bei 300—350°, neben Isopropyläthylen und geringen Mengen von Trimethyläthylen und Penten-(1) (Senderens, *C. r.* **144**, 1110; *Bl.* [4] **1**, 693). Durch Überleiten von Dimethyläthylcarbinol über auf 380° erhitztes Al_2O_3, neben Trimethyläthylen (Ipatjew, *B.* **36**, 2003). Aus dem Na-Salz der β.β-Dimethylglutarsäure durch Elektrolyse (Walker, Wood, *Soc.* **89**, 603). — *Darst.* Man führt aktives Methyläthylcarbincarbinol in das Jodid $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2I$ über und behandelt dieses mit alkoh. Kalilauge (Le Bel, *Bl.* [2] **25**, 546; vgl. Kondakow, *J. pr.* [2] **54**, 465). — Flüssig. Kp: 31—32°. D^0: 0,670 (Le Bel). Kp: 31—33°. D_0^0: 0,6668. n_D^{18}: 1,378 (W., W.). Löst sich in einem Gemisch von 2 Vol. H_2SO_4 und 1 Vol. Wasser leicht auf (vgl. Wischnegradsky, *B.* **10**, 81; Étard, *C. r.* **86**, 488). Verbindet sich mit HCl zu $(CH_3)_2CCl\cdot C_2H_5$ (Le Bel). — Verbindung $C_5H_{10}+2ZnCl_2$. Äußerst zerfließliche Prismen, erhalten durch Stehen von feuchtem 2-Methylbuten-(1) mit $ZnCl_2$. Liefert mit Wasser 2-Methylbutanol-(2) und mit HCl-Gas 2-Chlor-2-methylbutan (Kondakow, Ж. **25**, 354; *B.* **25** Ref., 864).

3-Chlor-2-methyl-buten-(1), asymm. Methyl-chloräthyl-äthylen $C_5H_9Cl = CH_3\cdot CHCl\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Entsteht neben $C_5H_{10}Cl_2$ beim Einleiten von Chlor in Trimethyläthylen in der Kälte (Kondakow, Ж. **17**, 296; *B.* **18** Ref., 660). — Zersetzt sich bei längerem Stehen mit Wasser in HCl und den sekundären Alkohol $C_5H_{10}O$.

2¹-Chlor-2-methyl-buten-(1), *α*-**Äthyl-allylchlorid** $C_5H_9Cl = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_2Cl):CH_2$. *B.* Aus Amylen (aus Gärungsamyljodid und KOH erhalten) und Chlor (neben anderen Produkten) (Kondakow, Ж. **20**, 149; *B.* **21** Ref., 440). — Nicht in reinem Zustand bekannt. — Liefert mit Pottaschelösung (von 2%) den Alkohol $C_2H_5\cdot C(CH_2\cdot OH):CH_2$.

1-Brom-2-methyl-buten-(1) $C_5H_9Br = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CHBr$. *B.* Aus 1.2-Dibrom-2-methylbutan mit alkoholischem Kali (Wassiljew, *C.* **1899** I, 775). — $Kp_{767,7}$: 117° bis 118°. D^0: 1,2668. D^{20}: 1,2423 (Wa.).

3.4-Dibrom-2-methyl-buten-(1) (?), Isoprendibromid $C_5H_8Br_2 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot C(CH_3):CH_2$ (?). (Zur Konstitution vgl. Ipatjew, *C.* **1902** I, 42.) — *Darst.* Rohisopren, in Äther gelöst, wird unter Kühlung mit Brom behandelt bis zur Einführung von 2 Atomen Brom, wobei keine HBr-Entwicklung eintritt; man trennt durch Fraktionieren im Vakuum vom gleichzeitig entstehenden Trimethyläthylendibromid (Mokijewski, *C.* **1899** I, 590). — Unbeständige, stechend riechende Flüssigkeit. Kp_{12}: 90—94°.

4. ***2-Methyl-buten-(2), Trimethyl-äthylen*** $C_5H_{10} = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_3$. *B.* Entsteht bei der Destillation des Steinkohlenteers und findet sich im Benzol-Vorlauf (Ahrens, Stapler, *B.* **38**, 1296; *C.* **1906** I, 510). Entsteht neben anderen Produkten bei der trocknen Destillation des Kautschuks und findet sich im Roh-Isopren (Ipatjew, Wittorf, *J. pr.* [2] **55**, 2). Durch Überleiten von gem.-Dimethyl-trimethylen über Al_2O_3 bei 340—350° (Ipatjew, Huhn, *B.* **36**, 2015). Durch Überleiten von Isopropyläthylen über Al_2O_3 bei etwa 500° (Ipatjew, *B.* **36**, 2004). Entsteht neben etwas asymm. Methyläthyläthylen $CH_2:C(CH_3)\cdot C_2H_5$ bei der Einw. alkoholischer Kalilauge auf tert.-Amyljodid $(CH_3)_2CI\cdot C_2H_5$ (Ermolajew, *Z.* **1871**, 275; Flavitzki, *A.* **179**, 359; Wagner, *B.* **21**, 1235; Kondakow, *B.* **22** Ref., 251; Michailenko, *B.* **28** Ref., 853). Aus dem Jodid des Methyl-isopropyl-carbinols $(CH_3)_2CH\cdot CHI\cdot CH_3$ durch alkoh. Kalilauge (Wischnegradsky, *A.* **190**, 365). Entsteht neben anderen Produkten bei der Zers. von Gärungsamylalkohol durch $ZnCl_2$ und bildet daher einen Bestandteil des käuflichen Amylens (s. S. 214) (vgl. Le Bel, *Bl.* [2] **25**, 547; Wischnegradsky, *A.* **190**, 346, 366; Kondakow, *B.* **25** Ref., 570). Durch Überleiten von „Gärungsamylalkohol" über Al_2O_3 bei 350°, neben gem.-Methyl-äthyl-äthylen und Isopropyl-äthylen (Ipatjew, *B.* **36**, 2000). Durch Überleiten von Dimethyl-äthyl-carbinol über Al_2O_3 bei 380°, neben gem.-Methyl-äthyl-äthylen und Wasser (Ipatjew, *B.* **36**, 2001). Beim Überleiten von Dimethyl-äthyl-carbinol über $AlPO_4$ bei 300—350° (Senderens, *C. r.* **144**, 1110; *Bl.* [4] **1**, 693). Beim Überleiten von Dimethyl-äthyl-carbinol über fein verteiltes Cu von 300° ab, oder über fein verteiltes Ni bei 220—230° (Sabatier, Senderens, *C. r.* **136**, 986). Aus 2.3-Dibrom-2-methyl-butan durch Einw. von Zinkstaub in alkoh. Lösung

(IPATJEW, Ж. 30, 392; C. 1898 II, 472; vgl. Ж. 33, 151; C. 1901 I, 1195). Durch Erhitzen von Dimethylvinylessigsäure mit H_2SO_4, unter intermediärer Bildung von Methyloxypivalinsäure: $CH_2:CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H \rightarrow CH_3\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H \rightarrow CH_3\cdot CH:C(CH_3)_2$ (BLAISE, COURTOT, Bl. [3] 35, 581). Durch Einw. von K_2CO_3-Lösung auf β-Brom-α.α-dimethyl-buttersäure oder β-Jod-α.α-dimethyl-buttersäure, die aus Dimethylvinylessigsäure $CH_2:CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ und HBr bezw. HI entstehen (BLAISE, COURTOT, Bl. [3] 35, 582). Durch Einw. von Diäthylformamid auf die äther. Lösung des tert.-Amylmagnesiumchlorids, neben dem Amin $(C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot C_5H_{11}$ (BOUVEAULT, C. r. 138, 1109). — *Darst.* Durch Zutropfenlassen von Dimethyl-äthyl-carbinol zu auf 60—70° erwärmter krystallisierter Oxalsäure (KAHLBAUM, D. R. P. 66866; *Frdl.* III, 980).

Flüssig. Kp: 35—38° (IPATJEW); 38° (KAHLBAUM). D^0: 0,6783 (LE BEL); $D^{21,1}$: 0,6678; $n_\alpha^{21,1}$: 1,38837; Dispersion: EIJKMAN, C. 1907 II, 1210. Viscosität: THORPE, RODGER, *Transact. Royal Soc. A* 185, 460; vgl. BRILLOUIN, A. ch. [8] 18, 204. Kondensationswärme: SCHTSCHUKAREW, Ph. Ch. 55, 104. Verbrennungswärme: SUBOW, C. 1899 I, 586. Ausdehnung: THORPE, JONES, Soc. 63, 277. Magnetische Drehung: PERKIN, Soc. 67, 256. Molekulare magnetische Empfindlichkeit: PASCAL, Bl. [4] 5, 1069. Elektrokapillare Funktion: GOUY, A. Ch. [8] 8, 306. — Trimethyläthylen löst sich in einem Gemisch von 2 Vol. H_2SO_4 und 1 Vol. Wasser leicht auf (vgl.: WISCHNEGRADSKY, B. 10, 81; ELTEKOW, B. 11, 412 Anm.; ÉTARD, C. r. 86, 488). Über die Absorption durch Schwefelsäure, Phosphorsäure und durch Salzsäure vgl. auch MICHAEL, BRUNEL, Am. 41, 145.

Beim Erhitzen von Trimethyläthylen im Druckrohr auf 320—325° entstehen gasförmige naphthenartige Polymethylene und eine Flüssigkeit, die in den untersten Fraktionen fast nur gesättigte Methan-Homologe (Pentan, n-Hexan, n-Heptan, n-Octan) enthält, während in den höher siedenden Fraktionen gesättigte Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} (Hepta-, Okta-, Ennea-, Deka-, Hendeka-, Dodeka-, Tetradeka-, Pentadekanaphthen) mehr und mehr hervortreten (ENGLER, ROUTALA, B. 42, 4622). Trimethyläthylen wird bei 540—550° durch Al_2O_3 zum kleinen Teil in einen in H_2SO_4 unlöslichen, bei 28—32° siedenden Kohlenwasserstoff umgewandelt (IPATJEW, B. 36, 2007). — Zeigt nach längerem Kontakt mit Luft durch Aufnahme von Sauerstoff starke Superoxydreaktion (ENGLER, B. 33, 1095). Einw. von Ozon auf das in Hexan gelöste Trimethyläthylen: HARRIES, HAEFFNER, B. 41, 3099. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Trimethyläthylenglykol, Aceton und Acetaldehyd bezw. Essigsäure (WAGNER, B. 21, 1235). — Gibt mit Wasserstoff bei 300° unter einem Druck von ca. 100 Atmosphären in Gegenwart von Cu oder CuO 2-Methylbutan neben geringen Mengen Dimethyläthylcarbinol (?) (IPATJEW, B. 42, 2090; C. 1909 II, 1728; vgl. dazu SABATIER, SENDERENS, C. r. 134, 1129). — Einw. von Chlor: KONDAKOW, B. 18 Ref., 660. Wärmetönung bei der Addition von Brom: LUGININ, KABLUKOW, C. 1907 II, 133. Mit wäßr. Bromwasserstoffsäure reagiert Trimethyläthylen unter Bildung von $(CH_3)_2CBr\cdot C_2H_5$. Mit 60 %iger essigsaurer Lösung von HBr bilden sich 85—90 % $(CH_3)_2CBr\cdot C_2H_5$ und 10 bis 15 % $(CH_3)_2CH\cdot CHBr\cdot CH_3$; 60 %ige essigsaure Jodwasserstoffsäure-Lösung erzeugt nur das tertiäre Jodid $(CH_3)_2CI\cdot C_2H_5$ (IPATJEW, DECHANOW, C. 1904 II, 691). Mit HClO entsteht 3-Chlor-2-methylbutanol-(2) $(CH_3)_2C(OH)\cdot CHCl\cdot CH_3$ (KRASSUSKI, C. 1901 I, 996). — Trimethyläthylen reagiert mit Amylnitrit und rauchender Chlorwasserstoffsäure unter Bildung von Trimethyläthylen-nitrosochlorid $C_5H_{10}ONCl$, das sich schnell zur dimolekularen Verbindung $(C_5H_{10}ONCl)_2$ polymerisiert (s. S. 139—140) (J. SCHMIDT, B. 35, 3732). Liefert mit N_2O_3 das blaue flüssige Trimethyläthylen-nitrosit $C_5H_{10}O_3N_2$, welches sich leicht zu Bis-Trimethyläthylennitrosit polymerisiert und von verdünntem Alkali in das isomere Oxim $(CH_3)_2C(O\cdot NO)\cdot C(CH_3):N\cdot OH$ umgelagert wird (J. SCHMIDT, B. 35, 2323). N_2O_4 (aus Bleinitrat) erzeugt blaugrünes flüssiges Trimethyläthylen-nitrosat neben dem weißen krystallisierten Bis-Trimethyläthylennitrosat (J. SCH., B. 35, 2336). — Bei der Einw. von $AlCl_3$ auf Trimethyläthylen entstehen hauptsächlich Paraffinkohlenwasserstoffe, in geringerer Menge auch Naphthene (ENGLER, B. 42, 4611; ENGLER, ROUTALA, B. 42, 4613). — Trimethyläthylen liefert beim Erhitzen mit Methylalkohol und H_2SO_4 auf 95° Methyl-tert.-amyl-äther $(CH_3)_2C(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$ (REYCHLER, C. 1907 I, 1125). Addition von Phenylmercaptan an Trimethyläthylen: POSNER, B. 38, 650. Liefert beim Stehen mit Essigsäure (und etwas $ZnCl_2$) den Essigsäureester des tert.-Amylalkohols (KONDAKOW, B. 26 Ref., 1013). Einw. von Acetylchlorid + $ZnCl_2$: KONDAKOW, B. 27 Ref., 309. Über die Geschwindigkeit der Vereinigung von Trimethyl-äthylen mit Essigsäure und ihren Chlorderivaten zu Estern und den Gleichgewichtszustand dieser Reaktion s. KONOWALOW, Ph. Ch. 2, 380. Eine kaltgesättigte Lösung von Mercuriacetat löst 1 Mol.-Gew. Trimethyläthylen auf und liefert dann mit KBr und einigen Tropfen Alkali einen weißen Niederschlag, aus welchem beim Destillieren mit Salzsäure das Trimethyläthylen wiedergewonnen wird (BALBIANO, PAOLINI, Ch. Z. 25, 932). Läßt man hingegen Trimethyläthylen mit konz. Mercuriacetat-Lösung mehrere Stunden stehen, so erfolgt oxydative Spaltung unter Bildung von Aceton und Acetaldehyd (BALBIANO, G. 36 I, 238; B., PAOLINI, G. 36 I, 282).

Verbindung von Trimethyl-äthylen mit Zinkchlorid. Prismen. Liefert mit Wasser Dimethyläthylcarbinol, mit Salzsäure $(CH_3)_2CCl\cdot C_2H_5$ (KONDAKOW, *B.* **26** Ref., 1013).

Verbindung $C_5H_{10}(HgSO_4\cdot HgO)_3$. *B.* Aus Trimethyläthylen und Quecksilbersulfat (DENIGÈS, *C. r.* **126**, 1146). Gelb. Löslich in Salzsäure unter Abspaltung des Kohlenwasserstoffes.

Nitrosochlorid des Trimethyl-äthylens $C_5H_{10}ONCl$ s. S. 139—140.

Isonitrosochlorid des Trimethyl-äthylens $C_5H_{10}ONCl$ s. bei Methylisopropylketon, Syst. No. 87.

Nitrosit des Trimethyl-äthylens $C_5H_{10}O_3N_2$ und Nitrosat des Trimethyl-äthylens $C_5H_{10}O_4N_2$ s. Syst. No. 24 unter Derivaten des Nitroso-dimethyläthyl-carbinols.

Nitrolamin des Trimethyl-äthylens $C_5H_{12}ON_2$ s. Syst. No. 358.

3-Chlor-2-methyl-buten-(2), Chlor-trimethyl-äthylen $C_5H_9Cl = (CH_3)_2C:CCl\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Methylisopropylketon mit PCl_5 (BÉHAL, *A. ch.* [6] **15**, 284). Findet sich unter den Produkten der Einwirkung von Chlor auf siedendes 2-Methylbutanol-(2) (BROCHET, *A. ch.* [7] **10**, 381). Entsteht bei der Destillation von Trimethyläthylenchlorhydrin $(CH_3)_2C(OH)\cdot CHCl\cdot CH_3$ über P_2O_5 (KRASSUSKI, Ж. **33**, 15; *C.* **1901** I, 995). — Flüssig. $Kp_{743,8}$: 94°; D^0: 0,9682 (BÉHAL). Kp: 97—98°; D_0^0: 0,9395; $D_0^{18,1}$: 0,9215 (KR.). — Vereinigt sich leicht mit Brom in äther. Lösung zu festem 3-Chlor-2.3-dibrom-2-methylbutan (KR.).

3-Brom-2-methyl-buten-(2), Brom-trimethyl-äthylen $C_5H_9Br = (CH_3)_2C:CBr\cdot CH_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von $(CH_3)_2CBr\cdot CHBr\cdot CH_3$ in siedende alkoholische Kalilauge (IPATJEW, Ж. **27**, 360; *B.* **29** Ref., 90). — Kp: 118°. D^0: 1,3073; $D^{17,7}$: 1,3063 (I.). — Liefert sowohl bei der Einw. von Brom, wie auch mit Amylnitrit und bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure 2.3.3-Tribrom-2-methylbutan $CH_3\cdot CBr_2\cdot CBr(CH_3)_2$ (J. SCHMIDT, LEIPPRAND, *B.* **37**, 548; vgl. FAWORSKI, *A.* **354**, 386). Liefert mit N_2O_4 ein blaues Nitrosat (J. SCHMIDT, AUSTIN, *B.* **36**, 1768). Zerfällt beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge in HBr und 2-Methyl-butadien-(2.3) (I.).

Polymerisiertes Nitroso-trimethyl-äthylen $(C_5H_9ON)_x$ s. bei Methyl-isopropyl-keton Syst. No. 87.

3-Nitro-2-methyl-buten-(2), Nitro-trimethyl-äthylen $C_5H_9O_2N = (CH_3)_2C:C(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Beim Eintröpfeln von Salpetersäure (spez. Gew.: 1,52) in Dimethyläthylcarbinol (HAITINGER, *M.* **2**, 290). — Kp: 69—73° bei 14 mm; siedet nicht unzersetzt bei 166—170°. Mischbar mit Alkohol und Äther. — Beim Erhitzen mit Wasser auf 100° erfolgt Zerlegung in Nitroäthan und Aceton. Bei längerem Kochen mit Salzsäure entstehen Essigsäure und Hydroxylamin.

5. ***2-Methyl-buten-(3), Isopropyl-äthylen*** $C_5H_{10} = (CH_3)_2CH\cdot CH:CH_2$. *B.* Entsteht neben asymm. Methyl-äthyl-äthylen $CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH_2$ bei der Einw. von alkoholischer Kalilauge auf das Jodid des Gärungsamylalkohols (FLAVITZKI, *A.* **169**, 205; **179**, 347; WISCHNEGRADSKY, *B.* **10**, 81; *A.* **190**, 358; ELTEKOW, *B.* **10**, 707); wird reines inaktives Isoamyljodid $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2I$ in Anwendung genommen, so ist der entstehende Kohlenwasserstoff reines Isopropyläthylen (WISCHNEGRADSKY, *A.* **190**, 361; FLAVITZKI, *B.* **11**, 992). Entsteht auch (neben anderen Produkten) bei der Zers. von Gärungsamylalkohol durch $ZnCl_2$ und findet sich daher im käuflichen Amylen (s. S. 214) (vgl. EL., *B.* **10**, 1904; ÉTARD, *C. r.* **86**, 489; KONDAKOW, Ж. **24**, 113; *B.* **25** Ref., 570). Durch Überleiten von „Gärungsamylalkohol" über Al_2O_3 bei 350°, neben asymm. Methyl-äthyl-äthylen und Trimethyl-äthylen (IPATJEW, *B.* **36**, 2001). Durch Überleiten von Gärungsamylalkohol über $AlPO_4$ bei 300—350°, neben asymm. Methyl-äthyl-äthylen und geringen Mengen von Trimethyläthylen und Penten-(1) (SENDERENS, *C. r.* **144**, 1110; *Bl.* [4] **1**, 693). Aus Isopropyläthylendibromid $(CH_3)_2CH\cdot CHBr\cdot CH_2Br$ und Zinkstaub in alkoholischer Lösung (IPATJEW, *C.* **1898** II, 472). Durch Einw. von Zinkstaub auf gem.-Dimethyl-trimethylendibromid $(CH_3)_2CBr\cdot CH_2\cdot CH_2Br$ (IPATJEW, *C.* **1901** I, 1195). — Flüssig. Kp_{760}: 21,1° bis 21,3° (WISCHNEGRADSKY, *A.* **190**, 356); Kp_{749}: 20,2° (FLAVITZKI, *B.* **11**, 992). D^0: 0,648 (FL.). Löst sich bei 0° in einem Gemisch von 2 Vol. H_2SO_4 und 1 Vol. Wasser nicht auf (Trennung von asymm. Methyläthyläthylen) (WISCHNEGRADSKY, *A.* **190**, 354). — Geht beim Überleiten über erhitztes Al_2O_3 bei etwa 500° durch „Kontaktisomerisation" nahezu vollständig in Trimethyläthylen über (IPATJEW, *B.* **36**, 2004). Addiert HCl in möglichst konzentrierter essigsaurer Lösung zu $(CH_3)_2CH\cdot CHCl\cdot CH_3$, HI in 60%iger essigsaurer Lösung zu $(CH_3)_2CH\cdot CHI\cdot CH_3$. Mit HBr entsteht in wäßr. Lösung nur $(CH_3)_2CH\cdot CHBr\cdot CH_3$, in 60%iger essigsaurer Lösung entstehen dagegen ungefähr gleiche Mengen von $(CH_3)_2CH\cdot$

CHBr·CH_3 und $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ (IPATJEW, DECHANOW, *C.* **1904** II, 691). Verbindet sich nicht mit HI bei —20°, wohl aber nach 24-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur zu Methylisopropylcarbinoljodid (WISCHNEGRADSKY, *A.* **190**, 356). Einw. von unterchloriger Säure: ELTEKOW, Ж. **14**, 364. Bei der Oxydation durch kalte Chamäleonlösung entsteht wesentlich Isopropyläthylenglykol neben sehr geringen Mengen von Essigsäure, Aceton und Isobutyraldehyd (WAGNER, *B.* **21**, 1233). — Verbindet sich nicht mit $ZnCl_2$ (KONDAKOW).

2-Chlor-2-methyl-buten-(3) $C_5H_9Cl = (CH_3)_2CCl \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus asymm. Dimethylallen oder Isopren mit HCl bei 0° (GATZIATZKI, *J.* **1887**, 700; KONDAKOW, *C.* **1890** I, 311; Ж. **24**, 513; *B.* **26** Ref., 96). — Liefert mit Wasser leicht den entsprechenden Alkohol (G.; K.).

4-Chlor-2-methyl-buten-(3), β-Chlor-α-isopropyl-äthylen $C_5H_9Cl = (CH_3)_2CH \cdot CH: CHCl$. *B.* Aus Isoamylidenchlorid $C_5H_{10}Cl_2$ und alkoholischem Kali (BRUYLANTS, *B.* **8**, 414). — Flüssig. Kp: 85—87°.

Ein mit vorstehender Verbindung vielleicht identisches Chlorid C_5H_9Cl entsteht aus Isopropyläthylendichlorid und alkoholischer Natronlauge (KONDAKOW, Ж. **20**, 147; *B.* **21** Ref., 439). — Flüssig. Kp: 91—96°.

2-Brom-2-methyl-buten-(3) $C_5H_9Br = (CH_3)_2CBr \cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Anlagerung von HBr an Isopren oder Dimethylallen (MOKIJEWSKI, *C.* **1900** II, 331). — Kp[illegible]: 66—67°. D^0_0: 1,3075; D^{20}_0: 1,2819.

4-Brom-2-methyl-buten-(3), β-Brom-α-isopropyl-äthylen $C_5H_9Br = (CH_3)_2CH \cdot CH: CHBr$. *B.* Aus Isoamylidenbromid $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr_2$ durch mehrstündiges Kochen mit alkoh. Kali (BRUYLANTS, *B.* **8**, 407). Bei der Einw. von Natriummalonester auf Isopropyläthylendibromid, neben Isopropyl-cyclopropan-dicarbonsäureester (IPATJEW, *C.* **1902** II, 106). — Kp: 110—111°. Liefert mit Kalilösung im Rohr Isopropylacetylen (B.).

3.4-Dibrom-2-methyl-buten-(3), Isopropylacetylen-dibromid $C_5H_8Br_2 = (CH_3)_2CH \cdot CBr:CHBr$. *B.* Aus Isopropylacetylen und Brom (BRUYLANTS, *B.* **8**, 407). — Flüssig. Kp: 175° (Zers.).

6. ***Käufliches Amylen, gewöhnliches Fuselölamylen.*** Das käufliche Amylen ist keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemisch, in welchem die ungesättigten Kohlenwasserstoffe Isopropyläthylen $(CH_3)_2CH \cdot CH:CH_2$, Trimethyläthylen $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_3$, asymm. Methyläthyläthylen $CH_2:C(CH_3) \cdot C_2H_5$ und Penten-(2) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_3$ sowie das gesättigte Isopentan $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$ enthalten sind (vgl. WURTZ, *A.* **128**, 226; FLAVITZKI, *A.* **179**, 357; LE BEL, *Bl.* [2] **25**, 547; WISCHNEGRADSKY, *A.* **190**, **366**; ELTEKOW, *B.* **10**, 1904, 2058; KONDAKOW, *B.* **25** Ref., 570; TISSIER, *Bl.* [3] **9**, 100).

Fuselölamylen wurde zuerst von BALARD (*A. ch.* [3] **12**, 320) durch Erhitzen von Gärungsamylalkohol mit konz. $ZnCl_2$-Lösung erhalten. Nach BAUER (*J. pr.* [1] **84**, 258), WURTZ (*Bl.* [1863] **5**, 301) läßt man 1 Tl. Gärungsamylalkohol mit $1^1/_2$ Tln. gepulvertem wasserfreiem $ZnCl_2$ einige Tage stehen und erhitzt dann zunächst auf 70—80° und schließlich bis auf 130—140°. ÉTARD (*C. r.* **86**, 489) empfiehlt, 500 g $ZnCl_2$ in einem Metallgefäß zu schmelzen und zu der flüssigen Masse Gärungsamylalkohol in dünnem Strahl fließen zu lassen. Die Abscheidung des Amylens aus dem Destillat erfolgt durch fraktionierte Destillation.

Das Fuselölamylen siedet zwischen 35° und 39° (vgl. BALARD; BAUER; ÉTARD). D^0: 0,6633 (BAUER, *J. pr.* [1] **84**, 261); D^{20}_4: 0,6509 (BRÜHL, *A.* **200**, 182); $D^{20,2}$: 0,6568 (GLADSTONE, *Soc.* **59**, 292). n^{20}_D: 1,37830 (BRÜHL, *A.* **200**, 182). Molekularrefraktion und -dispersion: BRÜHL, *A.* **200**, 181; GLADSTONE, *Soc.* **59**, 295. Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: R. SCHIFF, *A.* **223**, 65. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 388. Innere Reibung des Systems Amylen + Anilin: TSAKALATOS, *Ph. Ch.* **68**, 34. Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 807,63 Cal. (THOMSEN, *Thermochem. Untersuch.* **4**, 70; *Ph. Ch.* **52**, 343). — Fuselölamylen polymerisiert sich bei längerem Aufbewahren, rascher in Gegenwart von $AlCl_3$ zu einem Gemisch, das Olefine, Paraffine und auch gesättigte cyclische Kohlenwasserstoffe enthält (ASCHAN, *A.* **324**, 23). Oxydation: ZEIDLER, *A.* **186**, 245; **197**, 253. Einw. von Chlor: GUTHRIE, *A.* **121**, 115; BAUER, *Z.* **1866**, 380, 667; HELL, WILDERMANN, *B.* **24**, 216. Einw. von PCl_5: H., W., *B.* **24**, 217. Einw. von unterchloriger Säure: CARIUS, *A.* **126**, 199. Einw. von Brom: CAHOURS, *C. r.* **31**, 294; WURTZ, *A. ch.* [3] **55**, 458; BAUER, *A.* **120**, 167; REBOUL, *A.* **133**, 84; HELL, WILDERMANN, *B.* **24**, 220. Einw. von unterjodiger Säure: LIPPMANN, *A. Spl.* **5**, 124.

Von den Bestandteilen des Fuselölamylens lösen sich in einem Gemisch von 2 Vol. H_2SO_4 und 1 Vol. Wasser das Trimethyläthylen und asymm. Methyläthyläthylen in der Kälte

leicht auf, während Isopropyläthylen, Penten-(2) und Isopentan ungelöst bleiben (vgl. WISCHNEGRADSKY, *B.* **10**, 81; *A.* **190**, 332, 354; ÉTARD, *C. r.* **86**, 488).

Amylenkaliumplatinchlorür $C_5H_{10}\cdot PtCl_2\cdot KCl + H_2O$. *B.* Durch Kochen von Isoamylalkohol (Fuselöl) mit $PtCl_4$ und Fällen mit Chlorkaliumlösung (BIRNBAUM, *A.* **145**, 73). — Gelbe Blättchen, in Wasser ungemein leicht löslich.

Verbindung $C_5H_{10}Cl_2S$. *B.* Aus Amylen mit SCl_2 bei 0° (GUTHRIE, *A.* **113**, 272). — Nicht flüchtiges Öl. D^{14}: 1,138. Löslich in heißem Alkohol, sehr leicht in Äther.

Verbindung $C_{10}H_{20}Cl_2S_2$. *B.* Aus Amylen und S_2Cl_2 (GUTHRIE, *A.* **113**, 270). — Hellgelbe Flüssigkeit. Nicht flüchtig. D^{12}: 1,149. Chemische Umwandlungen der Verbindung $C_{10}H_{20}Cl_2S_2$: G., *A.* **113**, 280; **116**, 244; **121**, 115.

7. ***Amylene aus Erdpech.*** *B.* Bei der Destillation des Erdpechs von Pechelbronn entstehen nach LE BEL (*Bl.* [2] **18**, 166) neben anderen Produkten zwei Amylene, welche sich verschieden leicht mit HCl (und mit HI) verbinden. Das in der Kälte mit HCl reagierende Amylen liefert ein Chlorid vom Kp: 87°, das andere ein Chlorid vom Kp: 96°.

6. Kohlenwasserstoffe C_6H_{12}.

1. ***Hexen-(1). α-Hexylen. n-Butyl-äthylen*** $C_6H_{12} = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Bei der Destillation der Boghead-Kohle (BROCHET, *Bl.* [3] **7**, 568). — Flüssig. Kp: 67°. $KMnO_4$ oxydiert zu Ameisensäure und Valeriansäure.

4-Chlor-hexen-(1), δ-Chlor-α-hexylen $C_6H_{11}Cl = C_2H_5\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Äthylallylcarbinol und PCl_5 (FOURNIER, *Bl.* [3] **15**, 402, 886). — Siedet nicht unzersetzt bei 120—123°.

5-Chlor-hexen-(1), Diallylhydrochlorid $C_6H_{11}Cl = CH_3\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Entsteht neben Diallyldihydrochlorid beim Erhitzen von Diallyl mit sehr konzentrierter Salzsäure (WURTZ, *A. ch.* [4] **3**, 171). — Kp: 130—140°.

5.5-Dichlor-hexen-(1) $C_6H_{10}Cl_2 = CH_3\cdot CCl_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Allylaceton $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_3H_5$ und PCl_5 (HENRY, *J.* **1878**, 379). — Siedet bei 150° unter teilweiser Zersetzung. — Zerfällt durch heißes Wasser in HCl und Allylaceton. Gibt mit alkoholischem Kali C_6H_9Cl (HENRY, *Ann. scientif. Brux.* **1878**).

3.4.5.6-Tetrabrom-hexen-(1), Hexatrientetrabromid $C_6H_8Br_4 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus 3.4-Dibrom-hexadien-(1.5) $[CH_2:CH\cdot CHBr\text{-}]_2$, gelöst in $CHCl_3$, und Brom in der Kälte entstehen zwei Verbindungen $C_6H_8Br_4$, die man durch Krystallisation aus $CHCl_3$ trennt (GRINER, *A. ch.* [6] **26**, 382).

α-Form. Monokline (JAEGER, *Soc.* **93**, 522; *Z. Kr.* **45**, 541) Prismen (aus Essigester + Methylalkohol). F: 114—115° (J.); 112° (G.). D^{15}: 2,362 (J.).

β-Form. Entsteht nur in kleiner Menge (7%) (G.). Prismen. F: 108—109° (G.).

5-Jod-hexen-(1) $C_6H_{11}I = CH_3\cdot CHI\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Diallyl und konzentrierter Jodwasserstoffsäure, neben Diallyldihydrojodid; aus Diallyldihydrojodid und Zinn-Natrium (WURTZ, *A. ch.* [4] **3**, 168). — Flüssig. Kp: 57—58° bei 10 mm (GRINER, *A. ch.* [6] **26**, 332). Siedet nicht unzersetzt bei 163—165° (G.). D^0: 1,497 (W.). — Zerfällt mit feuchtem Silberoxyd in AgI, Diallyl, Hexylen, Hexen-(1)-ol-(5) $C_6H_{12}O$ und eine bei 180° siedende Verbindung (W.). Alkoholisches Kali erzeugt zwei Allylpropenyle C_6H_{10} und Dipropenyl C_6H_{10} (G.).

2. ***Hexen-(2). β-Hexylen. α-Methyl-β-n-propyl-äthylen*** $C_6H_{12} = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$.

4-Chlor-hexen-(2), δ-Chlor-β-hexylen $C_6H_{11}Cl = CH_3\cdot CH:CH\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Hexen-(2)-ol-(4) und PCl_5 (REIF, *B.* **39**, 1603). — Öl. Kp_{110}: 65—70°; Kp: 122—126° (Zers.). — Liefert mit methylalkoh. Kalilauge 4-Methoxy-hexen-(2) (R., *B.* **41**, 2742).

2.3-Dibrom-hexen-(2) $C_6H_{10}Br_2 = CH_3\cdot CBr:CBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Hexin-(2) und Brom (HECHT, *B.* **11**, 1054). — Flüssig. Spez Gew.: 1,6977 bei 0°; 1,5543 bei 100°. — Fängt bei 130° an sich zu zersetzen.

3. ***Hexen-(3). γ-Hexylen. α.β-Diäthyl-äthylen*** $C_6H_{12} = CH_3\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_3$.

2.5-Dibrom-hexen-(3) $C_6H_{10}Br_2 = CH_3\cdot CHBr\cdot CH:CH\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus Hexadien-(2.4) und (1 Mol.-Gew.) Brom in CS_2 unter Kühlung (DUDEN, LEMME, *B.* **35**, 1338). — Stark lichtbrechendes Öl, das in festem Kohlendioxyd + Äther erstarrt. Kp_{12-14}: 94°

bis 96° (korr.). D_4^{20}: 1,6312. n_D^{20}: 1,5330. — Wird von $KMnO_4$ zu α-Brom-propionsäure oxydiert. Vereinigt sich mit Brom zu 2.3.4.5-Tetrabrom-hexan. Liefert mit Methylamin in Methylalkohol 2.5-Bismethylamino-hexen-(3) und ein Gemisch von Basen $C_7H_{15}N$.

4. ***Hexen*** C_6H_{12} ***aus Mannit*** [Gemisch aus Hexen-(1), Hexen-(2) und Hexen-(3); vgl. WELT, *B.* **30**, 1494; MICHAEL, HARTMANN, *B.* **39**, 2150 Anm.]. *B.* Man führt Mannit oder Dulcit in sek.-Hexyljodid $C_6H_{13}I$ über und erhitzt dieses mit alkoh. Kalilauge auf 100° (ERLENMEYER, WANKLYN, *J.* 1861, 731; **1862**, 480; *A.* **135**, 134; HECHT, *A.* **165**, 150). — Flüssig. Kp: 68—70° (ERL., WAN.). $Kp_{737,6}$: 67° (HECHT, STRAUSS, *A.* **172**, 64). D^0: 0,6997 (H., S.). D_4^t: 0,70271—0,0₃92892·t; Brechungsvermögen: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* **10**, 302. D^{16}: 0,6849; n_α^{16}: 1,39550; Dispersion: EIJKMAN, *C.* **1907** II, 1210. Dampfdrucke bei verschiedenen Temperaturen: WORINGER, *Ph. Ch.* **34**, 257. Oberflächenspannung, Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 436. Latente Verdampfungswärme: JAHN, *Ph. Ch.* **11**, 790. Verbrennungswärme: SUBOW, *C.* **1899** I, 586. Magnetische Drehung: SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* **11**, 785; PERKIN, *Soc.* **67**, 257. — Liefert beim Erhitzen auf 325° leichtsiedende Paraffine und höher siedende Naphthene neben ungesättigten Produkten (ENGLER, ROUTALA, *B.* **42**, 4628). Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2, Essigsäure und Normalbuttersäure oxydiert (HECHT, *B.* **11**, 1152; DOMAC, *M.* **2**, 313). Dieselben Produkte entstehen bei der Oxydation mit Salpetersäure (spez. Gew.: 1,25) und mit $KMnO_4$. Die Salpetersäure wirkt erst bei 85—90° leicht ein und erzeugt dann daneben noch Bernsteinsäure; $KMnO_4$ wirkt schon in der Kälte ein (DOMAC, *M.* **2**, 314). Beim Behandeln von Hexylen mit ClO_2 entstehen ebenfalls Essig- und Buttersäure, aber daneben als Hauptprodukt ein nur im Vakuum unzersetzt siedendes Öl $C_6H_{11}OCl$ (?), welches beim Behandeln mit Eisessig und Eisen in sekundären Hexylalkohol übergeht (DOMAC, *A.* **213**, 124). Verbindet sich mit rauchender Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Hexylchlorid $C_6H_{13}Cl$ (DOMAC, *M.* **2**, 312). Verbindet sich mit HI zu Hexyljodid vom Kp: 165° (ERL., WAN., *A.* **135**, 142) und mit HClO zu einem Hexylenchlorhydrin $C_6H_{13}OCl$ (DOMAC, *M.* **2**, 319). Löst sich in einem kalten Gemisch von 3 Vol. Vitriolöl und 1 Vol. H_2O; aus dieser Lösung wird durch Wasser sekundärer Hexylalkohol gefällt (ERLENMEYER, WANKLYN, *A.* **135**, 141).

Chlorhexen $C_6H_{11}Cl$ **aus Mannit** (vielleicht Gemisch von Isomeren). *B.* Man führt Hexen aus Mannit in $C_6H_{12}Cl_2$ über und läßt auf dieses alkoh. Kalilauge einwirken (HENRY, *Bl.* [2] **41**, 363). — Flüssig. Kp: 122°. Spez. Gew.: 0,9036. — Liefert mit Vitriolöl ein Keton $C_6H_{12}O$ (Kp_{758}: 125°; D: 0,8343).

Bromhexen $C_6H_{11}Br$ **aus Mannit** (vielleicht Gemisch von Isomeren; vgl. WELT, *B.* **30**, 1494). *B.* Man führt Hexen aus Mannit in $C_6H_{12}Br_2$ über und erwärmt dieses mit alkoh. Kalilauge (HECHT, STRAUSS, *A.* **172**, 70). — $Kp_{738,5}$: 138—141°. D_0^0: 1,2205; D_0^{15}: 1,2025 (H., ST.). — Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2, Essigsäure und Buttersäure oxydiert (HECHT, *B.* **11**, 1424).

Oktabromhexen $C_6H_4Br_8$. *B.* Entsteht neben $C_6H_8Br_6$ und $C_6H_6Br_8$ beim Erhitzen von sekundärem Hexyljodid (aus Mannit) mit überschüssigem Brom auf 120—130° (MERZ, WEITH, *B.* **11**, 2249). — Rhomboeder. F: 184°. Leicht löslich in heißem Benzol.

5. ***Hexen*** C_6H_{12} ***aus Petroleum-Hexan*** (Gemisch von Isomeren). *B.* Man führt Petroleum-Hexan in $C_6H_{13}Cl$ über und erhitzt dieses mit alkoh. Kalilauge auf 100° (PELOUZE, CAHOURS, *J.* **1863**, 525). — Flüssig. Kp: 68—70°. D^{18}: 0,709.

Ist ein Gemisch von Isomeren, die sich verschieden leicht mit HCl verbinden (MORGAN, *A.* **177**, 305).

Bromhexen $C_6H_{11}Br$ **aus Petroleum-Hexan.** *B.* Man führt Petroleum-Hexan in $C_6H_{13}Cl$ über, stellt daraus durch alkoh. Kalilauge Hexylen dar, führt dieses in $C_6H_{12}Br_2$ über und läßt darauf konz. alkoh. Kalilauge einwirken (CAVENTOU, *A.* **135**, 125; REBOUL, TRUCHOT, *A.* **144**, 247). — Kp: ca. 138°. D^{15}. 1,17 (R., T.). — Verbindet sich mit Brom zu $C_6H_{11}Br_3$ (C.). Geht beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge in C_6H_{10} über (R., T.).

6. ***Hexen*** C_6H_{12} ***aus Diallyl*** (vielleicht Gemisch von Isomeren). *B.* Beim Erhitzen von Diallyl-dihydrojodid $CH_3\cdot CHI\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHI\cdot CH_3$ mit Natrium und Zinn (WURTZ, *A.* **132**, 306). — Flüssig. Kp: 68—70°. D^0: 0,6937.

7. ***Hexen-(x)*** C_6H_{12}.

Diallylentetrabromid $C_6H_8Br_4$. *B.* Aus Diallylen C_6H_8 und Brom (HENRY, *J.* **1878**, 380).

8. ***2-Methyl-penten-(2), α.α-Dimethyl-β-äthyl-äthylen*** $C_6H_{12} = (CH_3)_2C:CH\cdot C_2H_5$. *V.* Im amerikanischen Petroleum (Balbiano, Paolini, *G.* **36** I, 255). — *B.* Aus 2-Jod-2-methylpentan und alkoholischem Kali (Jawein, *A.* **195**, 255). — Kp: 65—67° bei 757 mm; spez. Gew.: 0,702 bei 0°, 0,687 bei 19° (J.). — Wird von Chromsäuregemisch zu Aceton, Essigsäure und Propionsäure oxydiert (J.). Gibt mit HI ein bei 142° siedendes Jodid, welches mit Ag_2O Dimethylpropylcarbinol liefert (J.). NOCl (Amylnitrit + rauch. Salzsäure) erzeugt das Oxim des Äthyl-chlorisopropyl-ketons (Ipatjew, *C.* **1899** II, 177). N_2O_4 (Amylnitrit + Essigsäure + HNO_3) erzeugt den Salpetersäureester des 3-Oximino-2-methyl-pentanols-(2) (Ipatjew, *C.* **1899** II, 178). Durch Auflösen in Schwefelsäure (2 Vol. H_2SO_4 und 1 Vol. H_2O) bei 0° und darauf folgendes Erhitzen auf 60° entsteht Dihexylen (Jawein, *A.* **195**, 261).

5-Chlor-2-methyl-penten-(2) $C_6H_{11}Cl = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$ unter dem Einfluß von Hitze oder K_2CO_3 (Henry, *C.* **1906** II, 1178; *C. r.* **143**, 1224). — Flüssig. Kp: 135°.

4.4-Dichlor-2-methyl-penten-(2) $C_6H_{10}Cl_2 = (CH_3)_2C:CH\cdot CCl_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Mesityloxyd und PCl_5 (Baeyer, *A.* **140**, 298). — Nach Terpentinöl riechendes Öl. Zersetzt sich beim Destillieren. Geht beim Destillieren über KOH, Baryt oder Kalk in C_6H_9Cl über.

3-Brom-2-methyl-penten-(2) $C_6H_{11}Br = (CH_3)_2C:CBr\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben wenig $CHBr:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ beim Eintröpfeln des Hexylenbromids, welches aus Dimethylpropylmethan durch Einw. von Brom entsteht, in siedende alkoholische Kalilauge (von 33%) (Ipatjew, Ж. **27**, 371; *J. pr.* [2] **53**, 282). — Flüssig. Kp: 138—141°. D^0: 1,2491; $D^{14,5}$: 1,2268.

9. ***2-Methyl-penten-(3), α-Methyl-β-isopropyl-äthylen*** $C_6H_{12} = (CH_3)_2CH\cdot CH:CH\cdot CH_3$.

3- oder 4-Brom-2-methyl-penten-(3) $C_6H_{11}Br = (CH_3)_2CH.CBr:CH\cdot CH_3$ oder $(CH_3)_2CH\cdot CH:CBr\cdot CH_3$. *B.* Aus 14 g 2-Methylpentin-(3) und 155 g Eisessig-Bromwasserstoffsäure (enthaltend 47% HBr) unter Kühlung (Ipatjew, Ж. **27**, 405). — Flüssig. Kp: 128—131°. D^0: 1,227.

10. ***2-Methyl-penten-(4), Isobutyl-äthylen*** $C_6H_{12} = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$.

2-Chlor-2-methyl-penten-(4) $C_6H_{11}Cl = (CH_3)_2CCl\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Dimethylallylcarbinol und PCl_5 (M. u. A. Saizew, *A.* **185**, 156). — Flüssig. Siedet unter teilweiser Zersetzung bei 109—114°.

4-Chlor-2-methyl-penten-(4) $C_6H_{11}Cl = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CCl:CH_2$. *B.* Man behandelt 20 g Methylisobutylketon allmählich mit 44 g PCl_5 und gießt die entstandene Lösung in 100 g kaltes Wasser (Clarke, *Am. Soc.* **30**, 1146). — Flüssig. Kp_{760}: 102,5°. Mischbar mit Alkohol, Benzol, Chloroform, Äther. — Wird durch $KMnO_4$ zu Isovaleriansäure oxydiert.

5-Nitro-2-methyl-penten-(4) $C_6H_{11}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot NO_2$. *B.* Aus 5-Nitro-2-methyl-pentanol-(4) und $ZnCl_2$ (Bouveault, Wahl, *C. r.* **134**, 1227; *Bl.* [3] **29**, 645). — Hellgelbe, zu Tränen reizende Flüssigkeit von scharfem Geruch. Kp_{10}: 80—81°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. D_0^0: 0,995. — Nimmt 1 Mol.-Gew. Brom auf. Läßt sich mit Zn und Essigsäure zu Isobutylacetaldoxim reduzieren.

11. ***3-Methyl-penten-(2), α.β-Dimethyl-α-äthyl-äthylen*** $C_6H_{12} = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Jod-3-methylpentan mit alkoholischem Kali (Tschaikowsky, *J.* **1872**, 350). Entsteht neben C_6H_{14} und $C_6H_{13}\cdot OH$ beim Behandeln von 2-Jod-3-methylpentan $CH_3\cdot CHI\cdot CH(CH_3)(C_2H_5)$ mit Eisessig und Zink (Wislicenus, *A.* **219**, 313). — Kp: 69,5—71° bei 760 mm (von 0°); spez. Gew.: 0,712 bei 0°, 0,698 bei 19° (Jawein, *A.* **195**, 259). — Verbindet sich mit HI zu 3-Jod-3-methylpentan (T.). Gibt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Essigsäure und wahrscheinlich das Keton $CH_3\cdot CO\cdot C_2H_5$ (J.).

12. ***2.2-Dimethyl-buten-(4), tert.-Butyl-äthylen, Pseudobutyl-äthylen*** $C_6H_{12} = (CH_3)_3C\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus dem Chlorid $(CH_3)_3C\cdot CH:CH_2$ und Na bei Gegenwart von Wasser (Delacre, *C.* **1906** I, 1233; II, 498). — Kp: 40,9—42,3° (D., *C.* **1906** I, 1233). — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Trimethylessigsäure (Claessens, *Bl.* [4] **5**, 114). Gibt mit Brom ein Dibromid, das beim Erhitzen mit KOH auf 200° als Hauptprodukt den Kohlenwasserstoff $(CH_3)_3C\cdot C:CH$ liefert (D., *C.* **1906** II, 498). Reagiert mit HCl unter Bildung von $C_6H_{13}Cl$ (D., *C.* **1906** II, 498) und mit HBr unter Bildung von

$(CH_3)_3C\cdot CH_2\cdot CH_2Br$ (D., *C.* **1906** II, 1233). Bei der Einw. von HI entsteht Tetramethyläthylen und eine jodierte Verbindung vom Siedepunkt 148—151° (D., *C.* **1906** II, 498). Addiert bei der Einw. von gelbem HgO und Jod in Gegenwart von wäßr. Äther 1 Mol.-Gew. IOH zu einem Prod. $C_6H_{13}OI$, welches von 10 %iger Kalilauge in Pseudobutyläthylenglykol verwandelt wird (C., *Bl.* [4] **5**, 115).

3-Chlor-2.2-dimethyl-buten-(4) $C_6H_{11}Cl = (CH_3)_3C\cdot CCl:CH_2$. *B.* Bei der Einw. von PCl_5 auf Pinakolin in der Wärme (Delacre, *C.* **1906** I, 1233; II, 497; *Bl.* [3] **35**, 343). Bei eintägigem Erhitzen des Chlorids $(CH_3)_3C\cdot CCl_2\cdot CH_3$ mit alkoh. Kalilauge auf 150° (Delacre, *C.* **1906** I, 1233; *Bl.* [3] **35**, 344). — Kp: 98°. — Bei der Einw. von Na entstehen Kohlenwasserstoffe C_6H_{10} und C_6H_{12}. PCl_5 erzeugt ein festes Trichlorid $C_6H_{11}Cl_3$ (Kp: 190—195°). Mit KOH entsteht der Kohlenwasserstoff $(CH_3)_3C\cdot C:CH$.

13. ***2.3-Dimethyl-buten-(1), a-Methyl-a-isopropyl-äthylen*** $C_6H_{12} = (CH_3)_2CH\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Entsteht neben Tetramethyläthylen bei zweitägigem Kochen von $(CH_3)_2CBr\cdot CH(CH_3)_2$ mit festem Kali (Couturier, *A. ch.* [6] **26**, 470; vgl. Delacre, *C.* **1906** II, 498; Henry, *C. r.* **144**, 554), oder durch Erhitzen des gleichen Bromids mit trocknem Kaliumacetat in Gegenwart von etwas Eisessig (Henry, *C. r.* **144**, 553). Durch Erhitzen von Dimethylisopropylcarbinol mit einem mäßigen Überschuß von Essigsäureanhydrid in Gegenwart einiger Tropfen konz. Schwefelsäure (H.). — Flüssigkeit. Kp: 56° bis 59° (C.). D^0: 0,6795 (C.). Mischbar mit Alkohol, Äther und CS_2 (C.). — Das aus diesem Kohlenwasserstoff durch HgO und Jod erhältliche Jodhydrin liefert bei der Einw. von pulverisierter Kalilauge ein Isomeres des Pinakolins (Kp: 100,7—101,4°. D^0: 0,8413) (Claessens, *Bl.* [4] **5**, 809).

3.4-Dibrom-2.3-dimethyl-buten-(1), Diisopropenyldibromid $C_6H_{10}Br_2 = CH_2Br\cdot CBr(CH_3)\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Aus Diisopropenyl und Brom in Petroläther bei —17° (Kondakow, *J. pr.* [2] **62**, 171) oder in CS_2 bei 0° (Courtot, *Bl.* [3] **35**, 975). — Gelbe, sehr unangenehm riechende Nadeln (aus Petroläther). F: 49° (C.). Kp_{14}: 105° (C.). — Permanganat liefert Monobromaceton, Essigsäure, Ameisensäure und ein Glykol $C_6H_{12}O_2Br_2$ (K.). Regeneriert bei der Einw. von Mg in Gegenwart von Äther das Diisopropenyl (C.). Gibt mit Brom in Äther oder Petroläther ein Tetrabromid (K.).

14. ***2.3-Dimethyl-buten-(2), Tetramethyl-äthylen*** $C_6H_{12} = (CH_3)_2C:C(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben Methyl-tert.-butyl-äthylen C_7H_{14} bei 7—8-stündigem Erhitzen von 10 bis 12 g Trimethyläthylen C_5H_{10} mit (1 Mol.-Gew.) CH_3I und etwas mehr als der theoretischen Menge Bleiglätte auf 220—230° (Eltekow, Ж. **14**, 380). Neben $(CH_3)_2CH\cdot C(CH_3):CH_2$ aus $(CH_3)_2CBr\cdot CH(CH_3)_2$ beim Kochen in Gegenwart von festem Kali (Couturier, *A. ch.* [6] **26**, 476; vgl. Delacre, *C.* **1906** II, 498; vgl. ferner Zelinsky, Zelikow, *B.* **34**, 2861) oder beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge (C., *A. ch.* [6] **26**, 481; Henry, *C. r.* **147**, 560) oder durch Erhitzen mit trocknem Kaliumacetat in Gegenwart von etwas Eisessig (Henry, *C. r.* **144**, 553). Wird am besten dargestellt durch 6-tägiges Erhitzen von $(CH_3)_2CH\cdot CBr(CH_3)_2$ mit 1 Mol.-Gew. konz. wäßrigen Ammoniak im Rohr auf 100° (C., *A. ch.* [6] **26**, 483). Aus $(CH_3)_2CI\cdot CH(CH_3)_2$ mittels Silberacetats oder bei der Destillation mit Wasser (Friedel, Silva, *J.* **1873**, 339) oder bei der Einw. von alkoholischer Kalilauge (Pawlow, *A.* **196**, 124) Beim Eintragen von 20 g Zinkstaub in 40 g Tetramethyläthylenbromid $(CH_3)_2CBr\cdot CBr(CH_3)_2$ in 200 ccm Eisessig bei 15—20° (Thiele, *B.* **27**, 455). Aus Tetramethyläthylenbromid entsteht durch Einw. von Kali ein Gemisch von viel Tetramethyläthylen mit Diisopropenyl (?) und hochsiedenden Produkten (Kondakow, *J. pr.* [2] **59**, 294). Entsteht auch bei der Einw. von Phenolnatrium auf Tetramethyläthylenbromid (Ssolonina, *C.* **1899** I, 248). Aus Dimethylisopropylcarbinol beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure (Reformatski, Plesconossow, *B.* **28**, 2841; Delacre, *Bl.* [3] **35**, 814) oder durch Destillieren mit einem mäßigen Überschuß von Essigsäureanhydrid in Gegenwart von einigen Tropfen konz. Schwefelsäure (Henry, *C. r.* **144**, 552) oder beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 200° (Delacre, *Bl.* [3] **35**, 813). Beim Einleiten von HI in Pseudobutyläthylen (Delacre, *C.* **1906** II, 498). Neben anderen Produkten durch Erhitzen von Pinakolinalkohol mit wasserfreier Oxalsäure auf 100—110° (Zelinsky, Zelikow, *B.* **34**, 3250). Bei der Einw. von Säuren auf Hexamethyltrimethylenglykol (Slawjanow, *C.* **1907** II, 134). Durch Einw. von H_2SO_4 auf Dimethylisopropenylessigsäure $CH_2:C(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ (Blaise, Courtot, *Bl.* [3] **35**, 585). Durch Einw. von K_2CO_3-Lösung auf $\alpha.\alpha.\beta$-Trimethyl-β-brom- oder $\alpha.\alpha.\beta$-Trimethyl-β-jod-buttersäure (Blaise, Courtot, *Bl.* [3] **35**, 585). — Kp: 70° (Fr., S.). Kp_{760}: 73° (Pawlow). Kp_{767}: 72—73° (Henry, *C. r.* **144**, 552). D^0: 0,7280; D^{20}: 0,712 (Kondakow, *J. pr.* [2] **62**, 174). n_D: 1,41283 (Kondakow). — Gibt bei der Oxydation mit verdünnter Chromsäurelösung in der Kälte Aceton (Pawlow, *A.* **196**, 125), sowie Essigsäure und etwas Trimethylessigsäure

$C_5H_{10}O_2$ (BUTLEROW, Ж. 11, 219). Tetramethyläthylen verbindet sich mit Chlor zu einer Verbindung $C_6H_{11}Cl$ (flüssig; Kp: 113—115°; leichter als Wasser), die beim Erhitzen mit Wasser Dimethylisopropenylcarbinol $C_6H_{12}O$ liefert (CHUPOTSKY, MARIOZA, Ж. 21, 432). Absorption durch H_2SO_4 und durch Bromwasserstoffsäure: MICHAEL, BRUNEL, *Am.* 41, 146. Verbindet sich in der Kälte mit HI zu $(CH_3)_2CH\cdot CI(CH_3)_2$ (PAWLOW, *A.* 196, 125). Liefert mit nitrosen Gasen (aus HNO_3 und As_2O_3 entwickelt) Tetramethyläthylenglykol-dinitrit $(CH_3)_2C(O\cdot NO)\cdot C(O\cdot NO)(CH_3)_2$ und Dinitro-tetramethyläthylen $(CH_3)_2C(NO_2)\cdot C(NO_2)(CH_3)_2$ (J. SCHMIDT, *B.* 36, 1775; vgl. DEMJANOW, SSIDORENKO, *C.* 1909 II, 1841). Mit Natriumnitrit und alkoholischer Chlorwasserstoffsäure entsteht unter Blaufärbung der Reaktionsflüssigkeit das 3-Chlor-2-nitroso-2.3-dimethylbutan (THIELE, *B.* 27, 455). Liefert mit Amylnitrit und HBr 3-Brom-2-nitroso-2.3-dimethylbutan (J. SCHMIDT, LEIPPRAND, *B.* 37, 546). Durch Einw. von N_2O_5 entstehen Verbindungen $C_6H_{12}O_4N_2$, $C_6H_{12}O_5N_2$ (s. u.) und $C_6H_{12}O_6N_2$ (Tetramethyl-äthylenglykol-dinitrat) (DEMJANOW, *C.* 1899 I, 1064).

Verbindung $C_6H_{12}O_4N_2 = (CH_3)_2C(NO)\cdot C(O\cdot NO_2)(CH_3)_2$ (?). *B.* Entsteht in wechselnder Menge, je nach der Einwirkungsart, neben $C_6H_{12}O_5N_2$ und $C_6H_{12}O_6N_2$ (Salpetersäureester des Tetramethyläthylenglykols), bei der Reaktion zwischen Tetramethyläthylen und N_2O_5 (DEMJANOW, *C.* 1899 I, 1064). — Krystalle, welche bei 170—180° sublimieren. Bei der Reduktion entsteht das Amin $(CH_3)_2C(NH_2)\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$.

Verbindung $C_6H_{12}O_5N_2 = (CH_3)_2C(NO_2)\cdot C(O\cdot NO_2)(CH_3)_2$ (?). *B.* Bei der Einw. von N_2O_5 auf Tetramethyläthylen (neben $C_6H_{12}O_4N_2$ und $C_6H_{12}O_6N_2$) (DEMJANOW, *C.* 1899 I, 1064). — F: 88—89°.

15. ***Hexylene*** C_6H_{12} ***aus Erdpech.*** *B.* Bei der Destillation des Erdpechs von Pechelbronn entstehen nach LE BEL (*Bl.* [2] 18, 167) neben anderen Produkten zwei Hexylene, welche sich verschieden leicht mit HCl verbinden. Das in der Kälte mit HCl reagierende Hexylen liefert ein Chlorid vom Kp: 111—113°, das andere ein Chlorid vom Kp: 121—122°.

16. ***Hexylen*** C_6H_{12} ***aus Steinkohlenteeröl*** (vielleicht Gemisch von Isomeren). *B.* Nach WILLIAMS (*A.* 108, 385) entsteht aus der bei 71—77° siedenden Fraktion des Steinkohlenteeröls (aus Boghead-Cannelkohle) bei der Einw. von Brom und Wasser ein öliges Bromid, aus welchem beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge und mit Natrium Hexylen entsteht. — Kp: 71°.

17. ***Derivate eines Hexylens*** C_6H_{12} ***unbekannter Struktur.***

Hexenylchlorid $C_6H_{11}Cl$. *B.* Aus Hexenylalkohol und PCl_3 (DESTREM, *A. ch.* [5] 27, 64). — Flüssig. Kp: 70—71°. Leichter als Wasser und darin unlöslich.

Hexenylbromid $C_6H_{11}Br$. *B.* Man übergießt ein Gemenge von Hexenylalkohol und NaBr mit H_2SO_4 (verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser) (DESTREM, *A. ch.* [5] 27, 65). — Flüssig. Kp: 99—100°. Spez. Gew.: 1,35 bei 12°.

Hexenyljodid $C_6H_{11}I$. *B.* Aus Hexenylalkohol und PI_3 (DESTREM, *A. ch.* [5] 27, 65). — Flüssig. Kp: 130—132°. Spez. Gew.: 1,92 bei 10°.

7. Kohlenwasserstoffe C_7H_{14}.

1. ***Hepten-(1), α-Heptylen, n-Pentyl-äthylen*** $C_7H_{14} = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Überleiten von Heptin-(1) in Gegenwart eines Überschusses von Wasserstoff über reduziertes Cu bei 200°, neben einem Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{26}$ und einem Kohlenwasserstoffe $C_{21}H_{42}$ und gewissen Mengen von n-Heptan (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* 135, 88; *A. ch.* [8] 4, 358). Aus Önanthylidenchlorid und Natrium (LIMPRICHT, *A.* 103, 86). Aus Önanthol beim Erhitzen mit Kalk (FITTIG, *A.* 117, 77). Bei längerem Erhitzen von Palmitinsäure-n-heptylester in einer CO_2-Atmosphäre auf 350° (Ausbeute: 95%) (WELT, *B.* 30, 1495; PRZEWALSKI, *C.* 1909 II, 794). — Flüssig. Kp: 95° (L.); 95—100° (F.); 97—99° (S., S.). — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Capronsäure (P.). Durch längeres Erhitzen mit Eisessig auf 300° entsteht sek.-Heptyl-acetat (BÉHAL, DESGREZ, *C. r.* 114, 676).

1-Chlor-hepten-(1) $C_7H_{13}Cl = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH:CHCl$. *B.* Aus Önanthylidenchlorid und alkoholischer Kalilauge (LIMPRICHT, *A.* 103, 82; vgl. WELT, *B.* 30, 1496). — Flüssig. Kp: 155° (L.); 148° (W.).

1-Brom-hepten-(1) $C_7H_{13}Br = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH:CHBr$. *B.* Aus Önanthylidenbromid $C_7H_{14}Br_2$ beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge (BRUYLANTS, *B.* 8, 409). — Kp: 165°.

2. ***Hepten-(2), β-Heptylen, α-Methyl-β-n-butyl-äthylen*** $C_7H_{14} = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht (vielleicht neben Isomeren), wenn man n-Heptan in

$C_7H_{15}Cl$ überführt und dieses mit alkoh. Kalilauge auf 100° erhitzt (SCHORLEMMER, THORPE, A. 217, 150; vgl. auch PELOUZE, CAHOURS, J. 1863, 528; SCHORLEMMER, A. 136, 266; MORGAN, A. 177, 308). — Flüssig. Kp: 98,5°. — Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure entstehen Essigsäure und Valeriansäure (SCH., TH.).

4-Chlor-hepten-(2) $C_7H_{13}Cl = CH_3 \cdot CH:CH \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. B. Aus Hepten-(2)-ol-(4) und PCl_5 (REIF, B. 41, 2740). — Kp_{104}: 86—90°. Siedet bei 140—144° unter Zers.

3. ***Hepten-(3), γ-Heptylen, α-Äthyl-β-n-propyl-äthylen*** $C_7H_{14} = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH: CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

4-Chlor-hepten-(3) $C_7H_{13}Cl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH:CCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. B. Aus Butyron und PCl_5, neben $C_7H_{14}Cl_2$ (TAWILDAROW, B. 9, 1442). — Kp: 141°.

4. ***Hepten-(x)*** C_7H_{14}.

Bromhepten $C_7H_{13}Br$. B. Aus 1.2-Dibrom-heptan bei Einw. von alkoholischer Kalilauge (WELT, B. 30, 1495). — Kp_{95}: 99—101°. Wird von KOH nur sehr schwer angegriffen.

5. ***2-Methyl-hexen-(4 oder 5)*** $C_7H_{14} = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_3$ oder $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ oder Gemisch beider. B. Aus 5-Jod-2-methyl-hexan beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (ROHN, A. 190, 314). — Flüssig. Kp: 75—80°.

6. ***2-Methyl-hexen-(5), Isoamyl-äthylen*** $C_7H_{14} = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$.

3-Chlor-2-methyl-hexen-(5), Chlorid des Isopropylallylcarbinols $C_7H_{13}Cl = (CH_3)_2CH \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. Kp: 125—130° (nicht unzersetzt) (FOURNIER, Bl. [3] 15, 886).

7. ***3-Methyl-hexen-(2 oder 3)*** $C_7H_{14} = CH_3 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ oder $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$. B. Entsteht neben Methyläthylpropylcarbinol aus Äthylpropylketon, CH_3I und Zink (SOKOLOW, J. pr. [2] 39, 435). — Kp: 97,4° (korr.). D_4^0: 0,71812; D_4^{20}: 0,71827; D_4^{20}: 0,70879. n_α^{20}: 1,40894; n_D^{20}: 1,41135; n_γ^{20}: 1,42286. — Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch entstehen Essigsäure und Propionsäure.

8. ***3-Äthyl-penten-(2), α-Methyl-β.β-diäthyl-äthylen*** $C_7H_{14} = (C_2H_5)_2C:CH \cdot CH_3$. B. Aus Triäthylcarbinol durch Erhitzen mit Oxalsäure auf dem Wasserbade (M. SAIZEW JUN., J. pr. [2] 57, 38). — Flüssigkeit. Kp: 97—98°. D_4^{18}: 0,72544. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat neben regeneriertem Triäthylcarbinol Propionsäure und Essigsäure.

1-Brom-3-äthyl-penten-(2) $C_7H_{13}Br = (C_2H_5)_2C:CH \cdot CH_2Br$. B. Durch Anlagerung von HBr (in 45%iger essigsaurer Lösung) an 3-Äthylpentadien-(1.2) (IPATJEW, J. pr. [2] 59, 528). — Kp_{10}: 50—53°; Kp: 152—154°. D_0^0: 1,2079. — Bleibt beim Erhitzen mit 10%iger Pottaschelösung unverändert. Alkoholische Kalilauge gibt 3-Äthylpentadien-(1.2) und einen ungesättigten Äther.

9. ***2.3-Dimethyl-penten-(2), Trimethyl-äthyl-äthylen*** $C_7H_{14} = (CH_3)_2C:C(CH_3) \cdot C_2H_5$. B. Aus 3-Jod-2.3-dimethyl-pentan durch Entziehung von HI (KASCHIRSKY, Ж. 13, 90, 95; vgl. B. 11, 985). — Kp: 92—95° bei 757 mm. Spez. Gew.: 0,7355 bei 0°; 0,7188 bei 21°. — Gibt ein flüssiges Bromid.

10. ***2.4-Dimethyl-penten-(1), α-Methyl-α-isobutyl-äthylen*** $C_7H_{14} = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH_2$.

4-Chlor-2.4-dimethyl-penten-(1) $C_7H_{13}Cl = (CH_3)_2CCl \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH_2$. B. Aus β-Chlor-isovaleriansäureäthylester und Methylmagnesiumbromid in Äther (LEMAIRE, C. 1909 I, 1982; R. 29, 51). — Flüssigkeit von campherartigem Geruch. Kp_{40}: 45—48°; Kp: 126—128°. Unlöslich in Wasser.

11. ***2.4-Dimethyl-penten-(2), α.α-Dimethyl-β-isopropyl-äthylen*** $C_7H_{14} = (CH_3)_2C:CH \cdot CH(CH_3)_2$. B. Beim Erhitzen der Säure $[(CH_3)_2CH]_2C(OH) \cdot CO_2H$ mit Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure auf 180° (MARKOWNIKOW, Z. 1870, 518; 1871, 268). Entsteht neben α.α.γ.γ-Tetramethyl-butyrolacton bei 7-stündigem Erhitzen auf 160° von α.α-Dimethyl-β-isopropyl-äthylenmilchsäure mit Schwefelsäure (1:5) (REFORMATSKI, B. 23, 2844) Aus dem Jodid des Dimethylisobutylcarbinols mit alkoholischem Kali (PAWLOW, A. 173, 194). — Kp: 83—84°. Spez. Gew.: 0,7144 bei 0° (P.); 0,6985 bei 14° (M.). — Verbindet sich schon in der Kälte leicht mit HI zu dem Jodid des Dimethylisobutylcarbinols (P.).

3-Chlor-2.4-dimethyl-penten-(2) $C_7H_{13}Cl = (CH_3)_2C:CCl\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Destillation von Isobutyron mit PCl_5 (HENRY, *B.* **8**, 400). — Kp: 118—120°. Spez. Gew.: 0,9513 bei 9°. — Geht durch alkoholisches Kali in Tetramethylallen C_7H_{12} (Kp: 70°) über.

12. ***2.4-Dimethyl-penten-(x)*** C_7H_{14}.

Dibromderivat $C_7H_{12}Br_2$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-pentadien-(1.3) und Brom bei 0° (COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 986). — Flüssigkeit von stechendem Geruch. Kp_{10}: 65°.

13. ***2.2.3-Trimethyl-buten-(3), a-Methyl-a-tert.-butyl-äthylen*** $C_7H_{14} = (CH_3)_3C\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Aus Pentamethyläthyljodid und alkoholischem Kali (BUTLEROW, Ж. **7**, 44). Beim Erhitzen von Trimethyläthylen C_5H_{10} mit CH_3I und PbO auf 225° (ELTEKOW, Ж. **14**, 382). — Kp: 78—80°. Riecht nach Campher und Terpentinöl. — Verbindet sich begierig mit HI zu Pentamethyläthyljodid. Geht in Berührung mit Wasser, etwas Salpetersäure und Alkohol in Pentamethyläthylalkohol über. Sein Bromid $C_7H_{14}Br_2$ liefert beim Erhitzen mit Bleioxyd und Wasser einen Aldehyd $C_7H_{14}O$ (ELTEKOW, *B.* **16** Ref., 399).

8. Kohlenwasserstoffe C_8H_{16}.

1. ***Octen-(1), a-Octylen*** $C_8H_{16} = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH:CH_2$. *B.* Entsteht, wenn man Octanol-(1) mit Jod und rotem Phosphor behandelt und das Reaktionsprod. mit Wasser und verd. Natronlauge wäscht (MÖSLINGER, *A.* **185**, 52). Durch Überleiten des Octanols-(1) über $AlPO_4$ bei 300—350° (SENDERENS, *C. r.* **144**, 1110; *Bl.* [4] **1**, 693). — Flüssig. Kp: 122—123° (M.). D^{17}: 0,7217 (M.).

2. ***Octen-(2), β-Octylen*** $C_8H_{16} = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH:CH\cdot CH_3$.

6.7-Dijod-octen-(2) $C_8H_{14}I_2 = CH_3\cdot CHI\cdot CHI\cdot[CH_2]_2\cdot CH:CH\cdot CH_3$. *B.* Beim Stehen oder Erhitzen von 1-Jodbuten-(2) (CHARON, *A. ch.* [7] **17**, 241). Aus Octadien-(2.6) durch Jodaddition (CH., *A. ch.* [7] **17**, 244). — Nadeln. Schmilzt beim schnellen Erhitzen auf 155° und sublimiert dann rasch.

3. ***Octylen (Caprylen)*** C_8H_{16} ***aus Methylhexylcarbinol*** [vielleicht Gemisch von Octen-(1) und Octen-(2)]. *B.* Entsteht, wenn man Methylhexylcarbinol durch Brom und Phosphor in Octylbromid verwandelt und dieses der Destillation unterwirft oder es mit alkoh. Kalilauge kocht (LACHOWICZ, *A.* **220**, 185). Durch Erhitzen von Octyljodid mit Chinolin (KONOWALOW, Ж. **26**, 382). Durch Destillation von Methylhexylcarbinol (aus Ricinusöl) mit Schwefelsäure oder mit geschmolzenem Chlorzink (BOUIS, *A.* **92**, 396). Durch Dehydratation des Methylhexylcarbinols mittels organischer Säuren (Oxalsäure, Bernsteinsäure usw.) (ZELIKOW, *B.* **37**, 1377). — *Darst.* Methylhexylcarbinol wird unter sorgfältigem Kühlen in PCl_3 eintropfen gelassen (JAROSCHENKO, Ж. **29**, 225; *C.* **1897** II, 334). — Flüssig. Kp_{744}: 122,5—123,5° (BRÜHL, *A.* **235**, 11); Kp_{750}: 122,4° (unkorr.) (LACHOWICZ); Kp_{760}: 125° (BOUIS); $Kp_{769,6}$: 124,6° (R. SCHIFF, *A.* **223**, 65). $D^{16,3}$: 0,7226; $D^{99,6}$: 0,6687 (EIJKMAN, *C.* **1907** II, 1210); D^{17}: 0,723 (BOUIS); D_4^{20}: 0,7197 (BRÜHL); D^{22}: 0,7222 (LACHOWICZ); $D^{124,6}$: 0,6306 (R. SCHIFF). Leicht löslich in Alkohol, Äther, unlöslich in Wasser (BOUIS). n_α: 1,41063; n_D: 1,41315; n_γ: 1,42415 (BRÜHL); $n_\alpha^{16,3}$: 1,41292; $n_\alpha^{99,6}$: 1,38055 (EIJKMAN); Molekularrefraktion: BRÜHL, *A.* **235**, 11. Dispersion: EIJKMAN, *C.* **1907** II, 1210. Kapillaritätskonstante: R. SCHIFF, *A.* **223**, 65. Kritische Temperatur: 298,6° (PAWLEWSKI, *B.* **16**, 2634). Elektromagnetisches Drehungsvermögen: SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* **11**, 785. Dielektrizitätskonstante und Brechungsvermögen: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* **10**, 298. — Salpetersäure wirkt nitrierend und erzeugt Nitro- und Dinitrooctylen (BOUIS, *A. ch.* [3] **44**, 75; vgl. KONOWALOW, Ж. **26**, 383). Liefert mit H_2SO_4 unter Kühlung Dicaprylen und Tricaprylen (ROSSOLIMO, *B.* **27** Ref., 626). Mit Benzoylhydroperoxyd bildet sich Octylenoxyd $C_8H_{16}O$ (Syst. No. 2362) (PRILESCHAJEW, *B.* **42**, 4812).

2-Chlor-octylen $C_8H_{15}Cl = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CCl:CH_2$ oder $CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH:CCl\cdot CH_3$ oder Gemisch beider. *B.* Beim Behandeln des Methylhexylketons $C_8H_{16}O$ (aus Ricinusöl und NaOH) mit PCl_5 (BÉHAL, *A. ch.* [6] **15**, 277). — Flüssig. Kp: 167—168°; spez. Gew.: 0,9274 bei 0°.

x-Brom-octylen $C_8H_{15}Br$ (vielleicht Gemisch von Isomeren). *B.* Man führt das Caprylen aus Methylhexylcarbinol in das Dibromid $C_8H_{16}Br_2$ über und behandelt dieses mit alkoh. Kalilauge (RUBIEN, *A.* **142**, 298). — Flüssig. Kp: 185°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

1-Nitro-octylen $C_8H_{15}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH:CH\cdot NO_2$ oder $CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot NO_2$ oder Gemisch beider. *B.* Aus 1-Nitro-octanol-(2) und wasserfreiem $ZnCl_2$ (BOUVEAULT,

WAHL, *C. r.* **134**, 1228; Bl. [3] **29**, 648). — Hellgelbe Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp_8: 113—115°. D_4^0: 0,970. — Wird durch Zn und Essigsäure zu Octanoxim-(1) reduziert.

x-Nitro-octylen $C_8H_{15}O_2N = C_8H_{15}\cdot NO_2$. *B.* Bei der Einw. mäßig starker Salpetersäure auf Octylen (aus Ricinusöl), neben Dinitrooctylen; reiner erhält man es durch Destillation von Dinitrooctylen (BOUIS, *A. ch.* [3] **44**, 77; vgl. auch KONOWALOW, Ж. **26**, 383). — Nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit.

x.x-Dinitro-octylen $C_8H_{14}O_4N_2 = C_8H_{14}(NO_2)_2$. *B.* Man behandelt Octylen (aus Ricinusöl) erst mit verdünnter Salpetersäure und dann mit Salpeterschwefelsäure (BOUIS, *A. ch.* [3] **44**, 77). — Flüssig. Zerfällt beim Destillieren unter Bildung von Nitrooctylen. Jodwasserstoffsäure (spez. Gew.: 1,5) bildet Octylen und NH_3 (MILLS, *J.* **1864**, 517).

4. ***Octen-(x)*** C_8H_{16}.

x.x-Dibrom-octen-(x), Conylenbromid $C_8H_{14}Br_2$. *B.* Aus Conylen und Brom (WERTHEIM, *A.* **123**, 182). — Spez. Gew.: 1,5679 bei 16,25°.

5. ***2-Methyl-hepten-(2), a.a-Dimethyl-β-n-butyl-äthylen*** $C_8H_{16} = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Destillation des Chlorids $(CH_3)_2CCl\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$ über gepulvertes Ätzkali (MUSET, *C.* **1907** I, 1313). — Farblose, sehr bewegliche, schwach riechende Flüssigkeit. Kp_{755}: 123—125°. D^{20}: 0,816.

6. ***2-Methyl-hepten-(6)*** $C_8H_{16} = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$.

4-Chlor-2-methyl-hepten-(6) $C_8H_{15}Cl = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Alkohol und PCl_5 (FOURNIER, *Bl.* [3] **15**, 400). — Kp: 150—155° (unter Zers.).

7. ***2-Methyl-hepten-(x), Isobutyl-butylen*** C_8H_{16}. *B.* Bei langsamem Destillieren von α-Methyl-isobutylparaconsäure $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot \overline{CH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH}\cdot CH_3$ [Ring: CH—O—CO—CH] (FEIST, *A.* **255**, 116). — Flüssig. Kp: 111,5—112,5°. — Liefert ein flüssiges Dibromid $C_8H_{16}Br_2$.

8. ***4-Methyl-hepten-(3), a-Methyl-β-äthyl-a-n-propyl-äthylen*** $C_8H_{16} = CH_3\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot C_3H_7$. *B.* Aus Butyron, CH_3I und Zink (SOKOLOW, *J. pr.* [2] **39**, 444). — Kp: 120,4° (korr.). Spez. Gew.: 0,73138 bei 20°/0°; 0,72287 bei 30°/0°. — Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch entstehen Essigsäure und Propionsäure.

9. ***3-Äthyl-hexen-(2), a-Methyl-β-äthyl-β-n-propyl-äthylen*** $C_8H_{16} = CH_3\cdot CH:C(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben Diäthylpropylcarbinol aus Äthylpropylketon, C_2H_5I und Zink (SOKOLOW, *J. pr.* [2] **39**, 442). Aus Diäthylpropylcarbinol durch 3-stündiges Erhitzen mit der theoretischen Menge Essigsäureanhydrid in Gegenwart von etwas $ZnCl_2$ (MASSON, *C. r.* **132**, 484). — Kp: 119,4° (korr.). Spez. Gew.: 0,73645 bei 20°/0°; 0,72598 bei 30°/0° (S.). — Wird durch Chromsäure-Gemisch zu Hexanon-(3) und Essigsäure oxydiert (M.).

10. ***2-Methyl-3-äthyl-penten-(2), γ-Isopropyliden-pentan, a.a-Dimethyl-β.β-diäthyl-äthylen*** $C_8H_{16} = (CH_3)_2C:C(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylisopropylcarbinchlorid und alkoholischem Kali (GRIGOROWITSCH, PAWLOW, Ж. **23**, 172). — Flüssig. Kp: 114,5° bis 116,5° bei 741 mm.

11. ***Diisobutylen*** $C_8H_{16} = (CH_3)_3C\cdot CH:C(CH_3)_2$ oder $(CH_3)_3C\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH_2$ oder Gemisch beider.

a) Diisobutylen von Butlerow [nach PRILESHAJEW, *C.* **1907** II, 2032, Gemisch gleicher Teile $(CH_3)_3C\cdot CH:C(CH_3)_2$ und $(CH_3)_3C\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH_2$]. *B.* 2 Vol. Schwefelsäure (gleiche Gewichtsteile H_2SO_4 und H_2O) und 1 Vol. flüssiges Isobutylen werden in ein Rohr eingeschmolzen und, sobald (nach einem bis zwei Tagen) Lösung eingetreten ist, einen Tag lang auf 100° erhitzt (BUTLEROW, *A.* **189**, 48). 1 Vol. Trimethylcarbinol und 2 Vol. Schwefelsäure (derselben Verdünnung) werden 24 Stunden lang auf 100° erwärmt (BU., *A.* **189**, 48). Aus Isobutylen + Trimethylcarbinjodid und CaO bei 100° (LERMONTOW, *A.* **196**, 118). Beim Erhitzen von Isobutylalkohol mit $FeCl_3$ auf 200° (ODDO, *G.* **31** I, 326). — Flüssig. Kp_{764}: 102,5° (korr.). D^0: 0,734; D^{15}: 0,715 (BUTLEROW, *A.* **189**, 47). — Verbindet sich leicht mit HI und mit HCl bei 100° zu den Halogeniden $(CH_3)_3C\cdot CH_2\cdot CHlg(CH_3)_2$ (BU., *A.* **189**, 51). Chromsäuregemisch oxydiert in der Kälte wesentlich zu Aceton und zu Trimethylessigsäure; daneben werden Essigsäure, Octylsäure und ein

Keton $(CH_3)_3C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ gebildet (Bu., *A.* **189**, 57). Mit Kaliumpermanganat entstehen neben etwas Trimethylessigsäure Oxyoctenol $C_8H_{16}O_2$ und Oxyoctylsäure $C_8H_{16}O_3$ (Butlerow, Ж. **14**, 203; *B.* **15**, 1575). Bei der Oxydation mit $Mg(MnO_4)_2$ entstehen die beiden Glykole $(CH_3)_3C\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(CH_3)_2$ und $(CH_3)_3C\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ (Prilesshajew, *C.* **1907** II, 2032). Bei der Einw. von Benzoylhydroperoxyd entsteht ein Oxydgemisch, bei dessen Hydratation ebenfalls diese beiden Glykole entstehen (Prileshajew, *B.* **42**, 4812).

b) Diisobutylen von Kondakow [nach Kondakow, *J. pr.* [2] **54**, 453, Gemisch von $(CH_3)_3C\cdot CH:C(CH_3)_2$ und $(CH_3)_3C\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH_2$, in welchem ersteres vorherrscht]. *B.* Entsteht neben Octylchlorid und wenig Triisobutylen beim Stehen (im Rohr) von 10 g trocknem Trimethylcarbinchlorid mit der äquimolekularen Menge Isobutylen und 1 g $ZnCl_2$ (Kondakow, Ж. **28**, 789; *J. pr.* [2] **54**, 447). — Kp: 101—101,7°. D_0^0: 0,7326; D_{21}^{21}: 0,7158.

c) Diisobutylen von Malbot, Gentil. *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein erwärmtes Gemisch aus Isobutylalkohol und $ZnCl_2$ (Malbot, Gentil, *C. r.* **108**, 957; *A. ch.* [6] **19**, 371). — Flüssig. Kp_{768}: 110—113°. Verbrennungswärme: 1252,5 Cal. (Malbot, *Bl.* [3] **2**, 482). — Liefert mit Chlor hauptsächlich das Chlorid $C_8H_{15}Cl_3$.

12. ***Octylen*** C_8H_{16} ***von unbekannter Struktur.*** *V.* Im Bergamott- und Citronenöl (Burgess, Page, *Soc.* **85**, 1328). — Kp_{768}: 123—124°. D: 0,7275. n_D^{15}: 1,4066. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Buttersäure.

13. ***Octylen*** C_8H_{16} ***aus Petroleum-Octylchlorid*** (wahrscheinlich Gemisch von Isomeren). Vgl. darüber: Pelouze, Cahours, *J.* **1863**, 529; Schorlemmer, *A.* **125**, 113.

9. Kohlenwasserstoffe C_9H_{18}.

1. ***Nonen-(2), β-Nonylen*** $C_9H_{18} = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH:CH\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Methylheptylcarbinol mit 60 $^0/_0$iger Schwefelsäure (Mannich, *B.* **35**, 2145; Thoms, Mannich, *B.* **36**, 2550). — Kp: 147—148°. — Liefert durch Oxydation mit kalter 4 $^0/_0$iger $KMnO_4$-Lösung Essigsäure und Önanthsäure.

2. ***Nonen-(x)*** C_9H_{18} [wahrscheinlich Gemisch von Nonen-(2) mit wenig Nonen-(1)]. *B.* Bei der Destillation von 2-Brom-nonan über KOH (van Gysegem, *C.* **1907** I, 530). — Farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von eigenartigem durchdringendem Geruch. Kp_{760}: 153—154°. D^{20}: 0,8371. n: 1,42031.

3. ***2-Methyl-octen-(1)*** $C_9H_{18} = CH_2:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben Nonylalkohol wenn man $CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH_2Cl$ im Wasser mit $AgNO_2$ umsetzt und die erhaltene Lösung des salpetrigsauren Salzes destilliert (Freund, Schönfeld, *B.* **24**, 3359). — Aromatisch riechendes Öl. Kp: 141,5—143°.

4. ***2-Methyl-octen-(6)*** $C_9H_{18} = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$.

5-Chlor-2-methyloocten-(6) $C_9H_{17}Cl = CH_3\cdot CH:CH\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Methyl-octen-(6)-ol-(5) und PCl_5 (Reif, *B.* **41**, 2740, 2743 Anm. 1). — Kp_{108}: 124—126°.

5. ***Nonylen*** $C_9H_{18} = CH_3\cdot CH_2\cdot CH:C(C_3H_7)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ oder $CH_3\cdot CH:C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Äthyldipropylcarbinjodid und alkoholischem Kali (Sokolow, *J. pr.* [2] **39**, 446). — Kp: 139,5 (korr.). Spez. Gew.: 0,74333 bei 20°/0°; 0,73449 bei 30°/0°.

10. Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{20}$.

1. ***Decen-(1), α-Decylen*** $C_{10}H_{20} = CH_2:CH\cdot[CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Beim Destillieren (unter einem Drucke von 50 mm) von 2 Tln. getrocknetem undecylensaurem Barium mit 1 Tl. gepulvertem Natriumäthylat (Grosjean, *B.* **25**, 478). — Flüssig. Kp: 172°; 87—88° bei 50 mm. Spez. Gew.: 0,7630 bei 0°; 0,7398 bei 30° (G.). — Bei der Einw. von Benzoylhydroperoxyd entsteht Decylenoxyd $C_{10}H_{20}O$ (Syst. No. 2362) (Prileshajew, *B.* **42**, 4813).

2. ***Decen-(x), Hexyl-butylen*** $C_{10}H_{20}$. *B.* Bei der Destillation von α-Methylhexylparaconsäure $C_6H_{13}\cdot\overline{CH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH\cdot CH_3}$ (Ring: CH—O—CO—CH) (Rieckelmann, *A.* **255**, 135). — Flüssig. Kp: 160—161°. — Liefert ein flüssiges Dibromid $C_{10}H_{20}Br_2$.

3. ***3-Methylen-nonan*** (?) $C_{10}H_{20} = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot C(:CH_2)\cdot CH_2\cdot CH_3$ (?). *B.* Neben dem Aldehyd $CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot CHO$, Wasser und CO bei der Destillation der Säure $CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ unter normalem Druck (Bagard, *Bl.* [4] **1**, 362). — Kp_{15}: 60°.

4. *2.6-Dimethyl-octen-(1 oder 2)* $C_{10}H_{20}$ = $CH_2:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$ oder $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$ oder Gemisch der beiden. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Alkaliammonium auf Citronellol (Syst. No. 25) in flüssigem Ammoniak (CHABLAY, *C. r.* 143, 125). — Farblose, bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{760}: 168—169°. D^0: 0,789; $D^{22,4}$: 0,777. $n_D^{22,4}$: 1,4484.

5. *2.7-Dimethyl-octen-(2)* $C_{10}H_{20}$ = $(CH_3)_2CH\cdot[CH_2]_3\cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Aus der Verbindung $(CH_3)_2CH\cdot[CH_2]_4\cdot C(CH_3)_2\cdot NBr_2$ und Ag_2O (KISHNER, *C.* 1900 II, 725). — Kp_{760}: 159—162°. D_0^{20}: 0,7475. Riecht nach Menthen.

6. *2-Methyl-5-äthyl-hepten-(5), α-Methyl-β-äthyl-β-isoamyl-äthylen* $C_{10}H_{20}$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5):CH\cdot CH_3$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen des Diäthylisoamylcarbinols mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (GRIGNARD, *Bl.* [3] 31, 753). — Flüssig. Kp_{750}: 157—158°. D^0: 0,7609; $D_4^{14,4}$: 0,7520. n_D: 1,42708. — Liefert bei der Einw. von ozonisiertem Sauerstoff Acetaldehyd und in geringer Menge Äthylisoamylketon.

7. *3.3.5-Trimethyl-hepten-(4)* $C_{10}H_{20}$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 70 g asymm. Methyl-äthyl-äthylen, 106 g tert.-Amylchlorid und 2 g $ZnCl_2$ (KONDAKOW, Ж. 28, 808; *J. pr.* [2] 54, 466). — Kp_{750}: 157—157,5°. D_0^0: 0,7878; D_0^{21}: 0,7729.

8. *Diamylen* $C_{10}H_{20}$ (wahrscheinlich Gemisch isomerer Kohlenwasserstoffe). *B.* Aus Gärungsamylalkohol durch Erhitzen mit P_2O_5 (CAHOURS, *A.* 30, 295) oder mit $ZnCl_2$ (BALARD, *A.* 52, 316; BAUER, *J.* 1861, 659). Aus Fuselölamylen durch Erhitzen mit $ZnCl_2$ (BERTHELOT, *A.* 128, 311). Aus Fuselölamylen durch Behandeln mit Schwefelsäure (BAUER, *J.* 1861, 661; *A.* 135, 346; BERTHELOT, *A.* 128, 311; ERLENMEYER, *Z.* 1865, 362; SCHNEIDER, *A.* 157, 207; vgl. auch WISCHNEGRADSKY, Ж. 7, 165; *B.* 8, 434; LEBEDEW, Ж. 7, 246; *B.* 8, 767). Beim Stehen äquimolekularer Mengen von tert.-Amylchlorid $(CH_3)_2CCl\cdot C_2H_5$ und Amylen (Gemisch von Trimethyläthylen und asymm. Methyläthyläthylen) mit $ZnCl_2$ (KONDAKOW, Ж. 28, 797; *J. pr.* [2] 54, 455). — Flüssig. Kp: 160° (C.; BAL.); 155° (E.); 150—153° (SCH.); 154—156° (W.); 154—157° (K.). D^0: 0,7777 (BAUER); D^0: 0,8416; D^{20}: 0,8248 (SCH.); D^0: 0,7845; D^{20}: 0,7715 (W.); $D^{17,6}$: 0,7710 (GLADSTONE, *Soc.* 59, 292). Molekularrefraktion und -dispersion: GLADSTONE, *Soc.* 59, 295. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* 66, 436. — Bei der Oxydation mit Dichromat und Schwefelsäure entstehen Diamylenoxyd $C_{10}H_{20}O$, eine Säure $C_7H_{14}O_2$, Essigsäure und Kohlensäure (SCHNEIDER, *A.* 157, 209; vgl. PAWLOW, Ж. 9, 75). Bei der Einw. von Brom entsteht ein Dibromid $C_{10}H_{20}Br_2$, das durch Behandeln mit Wasser und Bleioxyd in ein Diamylenoxyd $C_{10}H_{20}O$ verwandelt wird (ELTEKOW, Ж. 10, 229; *B.* 11, 991). Einw. von NOCl: IPATJEW, Ж. 31, 433; *C.* 1899 II, 176.

9. *Decylen* $C_{10}H_{20}$ *von ungewisser Struktur.* *B.* Diamylalkohol $C_{10}H_{22}O$ (erhalten durch Erhitzen von inakt. Amylalkohol mit seinem Natriumderivat) wird mit Kaliumdisulfat erhitzt (GUERBET, *C. r.* 128, 1003). — Terpentinartig riechende Flüssigkeit. Kp: 155°. D^0: 0,7705. — Bei der Oxydation mit Chromsäure entstehen Aceton, Essigsäure und Isovaleriansäure (GUERBET, *A. ch.* [7] 27, 76).

10. *Decylen* $C_{10}H_{20}$ *von ungewisser Struktur.* *B.* Man läßt dampfförmiges Brom auf siedendes Diisoamyl einwirken und destilliert das hierbei erhaltene flüssige Bromierungsprodukt unter vermindertem Druck (LACHOWICZ, *A.* 220, 173). — Flüssig. Kp: 163,7° (korr.) bei 744 mm. Spez. Gew.: 0,7387 bei 20°. In Eisessig beträchtlich leichter löslich als Diisoamyl. Löst sich völlig in verdünnter Schwefelsäure (1 : 1).

Dieser Verbindung kommt nach KISHNER (*C.* 1900 II, 726) möglicherweise die Formel $(CH_3)_2CH\cdot[CH_2]_3\cdot CH:C(CH_3)_2$ zu (vgl. sub No. 5).

11. *Decylen* $C_{10}H_{20}$ *von ungewisser Struktur.*

Bromdecylen $C_{10}H_{19}Br$ (vielleicht Gemisch). *B.* Man führt das bei 158—162° siedende Petroleum-Decan in $C_{10}H_{21}Cl$ über, stellt hieraus durch alkoh. Kali ein Decylen (Gemisch?) dar, führt letzteres in $C_{10}H_{20}Br_2$ über und behandelt dieses mit alkoh. Kali (REBOUL, TRUCHOT, *A.* 144, 248). — Kp: 215°. Spez. Gew.: 1,109 bei 15°. — Gibt beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 180° einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ (Kp: 165°) und einen Äther $C_{10}H_{19}\cdot O\cdot C_2H_5$.

12. *Decylen* $C_{10}H_{20}$ *von ungewisser Struktur.* *V.* Im Erdöl von Burmah (WARREN, STORER, *Z.* 1868, 231). — Kp: 175,8° (korr.). Spez. Gew.: 0,823 bei 0°.

11. Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{22}$.

1. *Undecen-(1), α-Undecylen* $C_{11}H_{22} = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH:CH_2$. *B.* Neben Undecylalkohol bei der Einw. von $NaNO_2$ auf salzsaures 1-Amino-undecan in Wasser (JEFFREYS, *Am.* **22**, 37, 39). In geringer Menge neben Undecen-(2) bei der Einw. von 60 %iger Schwefelsäure auf Methylnonylcarbinol (MANNICH, *C.* **1902** II, 1407; THOMS, MANNICH, *B.* **36**, 2546). — Kp_{16}: 84° (J.).

2-Chlor-undecen-(1) $C_{11}H_{21}Cl = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CCl:CH_2$. *B.* Aus 2.2-Dichlor-undecan beim Destillieren (GIESECKE, *Z.* **1870**, 431). — Flüssig. Kp: 221—223°. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 130° Undecin-(1).

2. *Undecen-(2), β-Undecylen* $C_{11}H_{22} = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH:CH \cdot CH_3$. *B.* Aus Methylnonylcarbinol beim Kochen mit 60 %iger Schwefelsäure (neben anderen Produkten) (MANNICH, *B.* **35**, 2145; THOMS, MANNICH, *B.* **36**, 2548) oder bei der Einw. von P_2O_5 (ROSS, LEATHER, *C.* **1906** II, 1294). — Kp_{14}: 78,5° (M., *C.* **1902** II, 1407); Kp: 192—193° (M., *B.* **35**, 2145); Kp: 191—193° (R., L.). D_{15}^{15}: 0,7735 (R., L.). n_D: 1,43325 (R., L.). — Liefert durch Oxydation mit 4 %iger $KMnO_4$-Lösung Pelargonsäure (TH., M.).

2.3-Dibrom-undecen-(2) $C_{11}H_{20}Br_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CBr:CBr \cdot CH_3$. *B.* Durch Anlagerung von Brom an Undecin-(2) in Chloroform (MANNICH, *B.* **36**, 2552). — Kp_{11}: 137—139°.

3. *Undecen $C_{11}H_{22}$ von ungewisser Struktur.* *V.* Im Erdöl von Burmah (WARREN, STORER, *Z.* **1868**, 231). — Kp: 195,9° (korr.). Spez. Gew.: 0,8398 bei 0°.

12. Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{24}$.

1. *Dodecen-(1), α-Dodecylen* $C_{12}H_{24} = CH_3 \cdot [CH_2]_9 \cdot CH:CH_2$. *B.* Bei der Destillation von Palmitinsäuredodecylester unter einem Druck von 600 mm (KRAFFT, *B.* **16**, 3020). — Flüssig. Erstarrt in der Kälte und schmilzt bei —31,5°. Kp: 96° bei 15 mm. Spez. Gew.: 0,7732 bei 0°/4°, 0,7620 bei 15°/4°, 0,7511 bei 30°/4°.

2. *2.5.8-Trimethyl-nonen-(4), α-Methyl-β-isobutyl-α-isoamyl-äthylen* $C_{12}H_{24} = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Methyldiisoamylcarbinol, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (GRIGNARD, *C.* **1901** II, 624). — Kp_9: 74° bis 76°. D^0: 0,7768; $D_4^{19,5}$: 0,7678. $n_D^{19,5}$: 1,43521.

3. *Triisobutylen* $C_{12}H_{24} = (CH_3)_2C:C(C[CH_3]_3)_2$ (?). *B.* Beim Behandeln von Isobutylen mit einem Gemisch von 5 Tln. konz. Schwefelsäure und 1 Tl. Wasser (BUTLEROW, Ж. **11**, 198; *B.* **12**, 1482). Aus Isobutylen (oder Diisobutylen), Trimethylcarbinjodid und Kalk bei 100° (LERMONTOW, Ж. **10**, 238; *A.* **196**, 119). Durch Schütteln von tertiärem Butyljodid $(CH_3)_3CI$ mit Zinkoxyd in der Kälte (DOBBIN, *Soc.* **37**, 239). — Bleibt bei —30° flüssig (B.). Kp: 177,5—178,5° (L.). Spez. Gew.: 0,774 bei 0°, 0,746 bei 50° (B.). — Verschluckt bei gewöhnlicher Temperatur langsam Sauerstoff. Verbindet sich träge mit Halogenwasserstoffsäuren. Brom wirkt lebhaft ein und erzeugt sofort Additions- und Substitutionsprodukte. Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch treten Essigsäure, Trimethylessigsäure $C_5H_{10}O_2$, Methyl-di-tert.-butyl-essigsäure $C_{11}H_{22}O_2$, indifferente Öle und wenig Aceton $CO(CH_3)_2$ auf. Mit Kaliumpermanganatlösung erhält man keine Methyldibutylessigsäure, sondern nur Essigsäure, Trimethylessigsäure und indifferente Öle (B.).

Ein mit vorstehendem Triisobutylen möglicherweise identischer Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{24}$ entsteht (neben anderen Produkten) beim Erhitzen von Isobutylalkohol mit $ZnCl_2$ in Gegenwart von etwas Isobutylchlorid (MALBOT, GENTIL, *C. r.* **108**, 958; *A. ch.* [6] **19**, 393). — Flüssig. Kp_{760}: 178—181°. Verbrennungswärme: 1858,9 Cal.

4. *Dihexylen $C_{12}H_{24}$ von ungewisser Struktur.* *B.* Aus 2-Methyl-penten-(2) und Schwefelsäure (JAWEIN, *A.* **195**, 261). — Kp: 193—197°. Spez. Gew.: 0,795 bei 0°, 0,786 bei 19°.

5. *Dihexylen $C_{12}H_{24}$ von ungewisser Struktur.* *B.* Aus 3-Methyl-penten-(2) und Schwefelsäure (2 Tle. H_2SO_4, 1 Tl. H_2O) im Kältegemisch (JAWEIN, *A.* **195**, 261). — Kp: 196—199°. Spez. Gew.: 0,809 bei 0°, 0,798 bei 19°.

6. *Dodecylen $C_{12}H_{24}$ von ungewisser Struktur.* *V.* Im Erdöl von Burmah (WARREN DE LA RUE, STORER, *Z.* **1868**, 231). — Siedet ungefähr bei 210°.

13. Tridecylen $C_{13}H_{26}$ (von ungewisser Struktur).

V. Im Erdöl von Burmah (WARREN, STORER, *Z.* **1868**, 232). — Kp: 232,7° (korr.). Spez. Gew.: 0,8445 bei 0°.

14. Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{28}$.

1. *Tetradecen-(1), α-Tetradecylen* $C_{14}H_{28} = CH_3 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH:CH_2$. *B.* Bei der Destillation von Palmitinsäuretetradecylester unter einem Druck von 500 mm (KRAFFT, *B.* **16**, 3021). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei —12°. Kp: 127° bei 15 mm. Spez. Gew.: 0,7852 bei 0°/4°, 0,7745 bei 15°/4°, 0,7638 bei 30°/4°.

2. *Kohlenwasserstoff* $C_{14}H_{28}$ *von unbekannter Struktur.* *B.* Durch Überleiten von Heptin-(1) in Gegenwart eines Überschusses von Wasserstoff über reduziertes Cu bei 200°, neben Hepten-(1), einem Kohlenwasserstoff $C_{21}H_{42}$ und gewissen Mengen von n-Heptan (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **135**, 88; *A. ch.* [8] **4**, 358). — Kp: 250° (korr.). D_4^0: 0,798.

15. Kohlenwasserstoffe $C_{15}H_{30}$.

1. *Triamylen* $C_{15}H_{30}$ (vielleicht Gemisch isomerer Kohlenwasserstoffe). *B.* Aus Gärungsamylalkohol beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ (neben anderen Produkten) (BAUER, *J.* **1861**, 660). — Kp: 245—248°. Spez. Gew.: 0,8139. Riecht terpentinölähnlich. — Verbindet sich bei —17° mit Brom zu $C_{15}H_{30}Br_2$.

2. *Spilanthen* $C_{15}H_{30}$ s. bei Spilanthes-Öl, Syst. No. 4728.

16. Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{32}$.

1. *Hexadecen-(1), α-Hexadecylen, Tetradecyl-äthylen, Ceten* $C_{16}H_{32} = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Destillation von Cetylalkohol $C_{16}H_{34}O$ mit P_2O_5 (DUMAS, PELIGOT, *A.* **19**, 292). Bei längerem Kochen von Cetylchlorid (TÜTTSCHEW, *J.* **1860**, 406). Bei der Destillation von Palmitinsäurecetylester unter 300—400° mm (KRAFFT, *B.* **16**, 3023). — Flüssigkeit. Erstarrt beim Abkühlen krystallinisch (K., *B.* **16**, 3022). F: 4° (K.). Kp: 274° (T.); Kp_{15}: 155° (K.). $D_4^{15,5}$: 0,7893 (MENDELEJEW, *J.* **1860**, 7); D_4^4: 0,7917; D_4^{15}: 0,7842; $D_4^{37,1}$: 0,7689 (K.); $D^{14,6}$: 0,7849; $D^{78,6}$: 0,7394 (EIJKMAN, *C.* **1907** II, 1210). $n_\alpha^{14,6}$: 1,44123; $n_\alpha^{78,6}$: 1,41426 (EIJKMAN); n_D^{20}: 1,4420 (KLAGES, *B.* **36**, 3596 Anm. 2). Dispersion: EIJKMAN, *R.* **14**, 188; *C.* **1907** II, 1210. — Wird durch Natrium und Alkohol nicht verändert (KLAGES). Liefert mit Schwefelsäureanhydrid eine Sulfonsäure $C_{16}H_{31} \cdot SO_3H$ (LASARENKO, *B.* **7**, 125). Einw. von unterchloriger Säure: CARIUS, *A.* **126**, 201. Gibt mit Brom ein Dibromid $C_{16}H_{32}Br_2$ (KRAFFT, *B.* **17**, 1373; vgl. CHYDENIUS, *A.* **143**, 268).

1- oder 2-Brom-hexadecen-(1), Bromhexadecylen $C_{16}H_{31}Br = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot C_2H_2Br$. *B.* Beim Erwärmen auf 40—50° von 1.2-Dibromhexadecan mit stark verdünntem alkoholischem Kali (KRAFFT, REUTER, *B.* **25**, 2245). — Öl. Kp_{15}: 198—200°. — Beim Destillieren unter vermindertem Druck mit festem Kali entsteht Tetradecylacetylen $C_{16}H_{30}$. Beim Erhitzen mit alkoh. Kali unter Druck auf 200° wird (infolge der umlagernden Wirkung des KOH auf zunächst entstehendes Tetradecylacetylen) Methyl-tridecyl-acetylen erhalten (K., R., *B.* **25**, 2245; K., *B.* **29**, 2236).

2. *2.8-Dimethyl-5[5¹-Metho-butyl]-nonen-(4), α-Isobutyl-β.β-diisoamyl-äthylen* $C_{16}H_{32} = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH:C[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. $COCl_2$ auf 2 Mol.-Gew. Isoamylmagnesiumbromid, neben anderen Produkten (GRIGNARD, *C. r.* **136**, 816). — Ziemlich bewegliche Flüssigkeit. Kp_{10}: 114—115°.

3. *Dicaprylen* $C_{16}H_{32}$ (vielleicht Gemisch von isomeren Kohlenwasserstoffen). *B.* Entsteht neben Tricaprylen bei allmählichem Eintragen unter 0° von 1 Vol. Caprylen in 2 Vol. Schwefelsäure (D: 1,64) (ROSSOLIMO, Ж. **26**, 254; *B.* **27** Ref., 626). — Öl. Kp_{150}: 210—220°. D^0: 0,8360; D^{17}: 0,8251.

17. Heptadecen-(8) $C_{17}H_{34} = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$.

B. Beim Destillieren von elaidinsaurem Barium mit Natriummethylat (MAI, *B.* **22**, 2135). — Flüssig. Kp: 160° bei 9,5 mm. Spez. Gew.: 0,8042 bei 0°, 0,8006 bei 6°, 0,7977 bei 10°.

18. Octadecen-(1), α-Octadecylen $C_{18}H_{36} = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH:CH_2$.

B. Bei der Destillation von Palmitinsäureoctadecylester unter einem Druck von 120 bis 140 mm (KRAFFT *B.* **16**, 3024). — Krystalle. F: 18°. Kp: 179° bei 15 mm. Spez. Gew.: 0,7910 bei 18°/4°, 0,7881 bei 22,1°/4°, 0,7790 bei 35,6°/4°.

19. Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{40}$.

1. *Kohlenwasserstoff* $C_{20}H_{40}$ *von unbekannter Struktur.*

Eikosylendichlorid $C_{20}H_{38}Cl_2$. *B.* Aus Eikosylen $C_{20}H_{38}$ und Chlor in CCl_4 (LIPPMANN, HAWLICZEK, *B.* 12, 72). — Hellgelbes Öl. Spez. Gew.: 1,013 bei 24°.

Eikosylendibromid $C_{20}H_{38}Br_2$. *B.* Aus Eikosylen $C_{20}H_{38}$ und Brom in Äther (LIPPMANN, HAWLICZEK, *B.* 12, 73). — Öl.

2. *Tetraamylen* $C_{20}H_{40}$ (vielleicht Gemisch von isomeren Kohlenwasserstoffen). *B.* Aus Gärungsamylalkohol beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ (neben anderen Produkten) (BAUER, *J.* 1861, 660). — Kp: 390—400°. Spez. Gew.: 0,8710 bei 0°.

3. *Phyten* $C_{20}H_{40}$. *B.* Man läßt auf Phytol $C_{20}H_{40}O$ in Eisessig HI einwirken und reduziert das entstehende Jodid mit Zinkstaub (WILLSTÄTTER, HOCHEDER, *A.* 354, 255). — Farb- und geruchloses, ziemlich leicht bewegliches Öl. $Kp_{7,5}$: 167—168° (W., H.); $Kp_{0,04-0,05}$: 106,5—108° (W., H.). D_4^0: 0,817 (W., H.). Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol und Methylalkohol, schwer in Eisessig, sehr leicht in Petroläther, Chloroform und Aceton (W., H.). — Gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff in ätherischer Lösung in Gegenwart von Platinschwarz Phytan $C_{20}H_{42}$ (W., MAYER, *B.* 41, 1477). Addiert 1 Mol.-Gew. Brom (W., H.).

20. Kohlenwasserstoffe $C_{21}H_{42}$.

1. *Heneikosen-(9)* $C_{21}H_{42} = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_{10}\cdot CH_3$. *B.* Durch Destillation von erucasaurem Barium mit Natriummethylat im Vakuum (MAI, *B.* 22, 2135). Bei der trocknen Destillation von Erucasäure mit Barythydrat unter 15 mm Druck (SCHAAL, *B.* 40, 4787). — Der rohe Kohlenwasserstoff schmilzt gegen +3° (S.). Kp_{11}: 201—202° (Thermometer bis 110° i. D.) (M.). D^{15}: 0,8048; D^{20}: 0,8015; D^{25}: 0,7981 (M.). — Läßt sich mittels HI und rotem P zu Normalheneikosan reduzieren (S.). Liefert ein Dibromid $C_{21}H_{42}Br_2$ (S.).

2. *Heneikosylen* $C_{21}H_{42}$ *von unbekannter Struktur.* *B.* Aus Heptin-(1) und Wasserstoff bei 200° in Gegenwart von Kupfer (neben anderen Produkten) (SABATIER, SENDERENS, *A. ch.* [8] 4, 358). — Siedet oberhalb 350° unter geringer Zers. D_0^0: 0,844.

21. Ceroten $C_{26}H_{52}$. (Zur Zusammensetzung vgl. HENRIQUES, *B.* 30, 1418.)

B. Durch Destillation von chinesischem Wachs, neben Cerotinsäure (BRODIE, *A.* 67, 210). — Paraffinartige Masse; F: 57—58°.

Über einen Kohlenwasserstoff aus Wiesenheu, der möglicherweise mit vorstehendem Kohlenwasserstoff identisch ist, vgl. KÖNIG, KIESOW, *B.* 6, 500.

22. Melen[1]) $C_{30}H_{60}$.

B. Durch Destillation von Bienenwachs (Palmitinsäuremyricylester) (ETTLING, *A.* 2, 255; BRODIE, *A.* 71, 156). — Krystalle. F: 62°. 100 Tle. absoluten Alkohols lösen bei gewöhnlicher Temperatur 0,13 Tle. und beim Sieden 3,6 Tle. Melen.

C. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}.

Zur Nomenklatur s. S. 51.

Unter den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-2} sind zwei Arten zu unterscheiden:

I. Solche mit *einer dreifachen Bindung*, rationell Alkine oder nach dem einfachsten Vertreter Acetylen-Kohlenwasserstoffe genannt; Beispiele:

$HC{\vdots}CH$; $CH_3\cdot C{\vdots}C\cdot CH_2\cdot CH_3$.

II. Solche mit *zwei Doppelbindungen*: Alkadiene. Beispiele:

a) $H_2C:C:CH_2$, b) $H_2C:CH\cdot CH:CH_2$, c) $H_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$.

Die drei für II gegebenen Beispiele erläutern die drei Hauptfälle, welche sich bezüglich der gegenseitigen Stellung mehrerer Doppelbindungen ergeben können, nämlich:

---

[1]) Nach dem für die 4. Auflage geltenden Literatur-Schlußtermin (1. I. 1910) sprechen PICTET und BOUVIER, *B.* 48, 933 [1915], Melen als cyclischen gesättigten Kohlenwasserstoff an.

a) ein Kohlenstoffatom ist an zwei Doppelbindungen beteiligt (kumulierte Doppelbindungen);
b) benachbarte Kohlenstoffatome sind an mehreren Doppelbindungen beteiligt, ohne daß indes ein Atom an mehr als einer Doppelbindung teilnimmt (konjugierte Doppelbindungen);
c) die Kohlenstoffatompaare, die durch Doppelbindungen verknüpft werden, sind einander nicht benachbart (isolierte Doppelbindungen).

Vgl. zu diesen Bezeichnungen: THIELE, *A.* **306**, 90; BRÜHL, *B.* **40**, 1159.

Untersuchungen über Refraktion und Dispersion bei Acetylenkörpern: MOUREU, *C. r.* **141**, 892; *Bl.* [3] **35**, 35; *A. ch.* [8] **7**, 536. Über Refraktion von Alkadienen mit konjugierten Doppelbindungen s.: REIF, *B.* **41**, 2743; BRÜHL, *B.* **41**, 3712.

Die einfach alkylierten Acetylene R·C⋮CH erleiden beim Erhitzen mit alkoholischem Alkali auf etwa 170° Isomerisationen, z. B.:

$$CH_3\cdot CH_2\cdot C⋮CH \rightarrow CH_3\cdot C⋮C\cdot CH_3,$$
$$(CH_3)_2CH\cdot C⋮CH \rightarrow (CH_3)_2C:C:CH_2.$$

Umgekehrt bilden sich aus zweifach alkylierten Acetylenen und aus Allen-Kohlenwasserstoffen (Alkadienen mit kumulierten Doppelbindungen) beim Erhitzen mit Natrium die Natrium-Verbindungen von isomeren Monoalkylacetylenen, z. B.:

$$C_2H_5\cdot C⋮C\cdot CH_3 \rightarrow C_2H_5\cdot CH_2\cdot C⋮CNa,$$
$$(CH_3)_2C:C:CH_2 \rightarrow (CH_3)_2CH\cdot C⋮CNa.$$

Systematische Untersuchungen über solche Bindungsverschiebungen s. FAWORSKI, *J. pr.* [2] **37**, 382, 417; **44**, 208.

Die Addition an Systeme konjugierter Doppelbindungen verläuft häufig derart, daß die Addenden an die Enden des Systems treten („1.4-Addition"), z. B.:

$$CH_2:CH\cdot CH:CH_2 + Br_2 = CH_2Br\cdot CH:CH\cdot CH_2Br.$$

Vgl. über diese Erscheinung: THIELE, *A.* **306**, 89 ff.; **308**, 333; **311**, 248; **319**, 129. — ERLENMEYER JUN., *A.* **316**, 43; *J. pr.* [2] **65**, 346. — MICHAEL, *J. pr.* [2] **60**, 467; **68**, 512. — HINRICHSEN, *Ph. Ch.* **39**, 308; *A.* **336**, 182; *B.* **37**, 1121; *Ch. Z.* **33**, 1097. — MICHAEL, LEIGHTON, *J. pr.* [2] **68**, 521. — FLÜRSCHEIM, *J. pr.* [2] **71**, 503. — BAUER, *J. pr.* [2] **72**, 206. — KOHLER, *Am.* **38**, 521. — STRAUS, *B.* **42**, 2866.

Vor den anderen Kohlenwasserstoffen der Zusammensetzung C_nH_{2n-2} sind das Acetylen und die Monoalkyl-acetylene R·C⋮CH infolge der Gegenwart von Wasserstoff an dreifach gebundenem Kohlenstoff durch die Fähigkeit ausgezeichnet, Metall-Substitutionsderivate, wie C_2Na_2, C_2Cu_2, $CH_3\cdot C⋮CAg$, zu liefern. Besonders die Cupro- und Silber-Derivate werden zur Charakterisierung des Acetylens und der monoalkylierten Acetylene verwendet.

1. Acetylen, Äthin C_2H_2 = CH⋮CH.

Literatur: LEFÈVRE, J., Acétylène [Paris 1897]. — PANAOTOVIC, J. P., Calciumcarbid und Acetylen [Leipzig 1897]. — DOMMER, F., Calciumcarbid und Acetylen, übersetzt von W. LANDGRAF [München 1898]. — GIBBS, W. E., Acetylene Gas, its production and use [London 1898]. — LEWES, V. B., Acetylene [London 1900]. — KUHN, C., Ein Beitrag zur Geschichte der Acetylenindustrie [München 1901]. — CAPELLE, E., L'éclairage et le chauffage par l'Acétylène; étude technique et pratique [Paris 1902]. — KEPPELER, G., Reinigung des technischen Acetylens [Darmstadt 1902]. — MOREL, M. A., L'Acétylène; théorie, application [Paris 1903]. — CASTELLANI, L., l'Acetilene [Milano 1903]. — LEEDS, F. H., BUTTERFIELD, W. J. A., Acetylene, Principles of its generation and use [London 1903]. — CARO, N., LUDWIG, A., VOGEL, J. H., Handbuch für Acetylen in techn. und wissenschaftl. Hinsicht. Herausgeg. von J. H. VOGEL [Braunschweig 1904]. — NIEUWLAND, J. A., Some Reactions of Acetylene [Notre Dame, Ind. 1904]. — LIEBETANZ, Calciumcarbid und Acetylen, Wesen, Darstellung und Anwendung [3. Aufl., Leipzig 1909]. — LE COUTRE, W., Calciumcarbid und seine volkswirtschaftliche Bedeutung für Deutschland [Berlin 1909].

Bildung, Darstellung, Reinigung.

B. Durch direkte Synthese: Beim Überspringen des elektrischen Lichtbogens zwischen Kohlenspitzen in einer Wasserstoffatmosphäre, neben kleineren Mengen Methan und Äthan (BERTHELOT, *A. ch.* [3] **67**, 67; [4] **13**, 143; BONE, JORDAN, *Soc.* **71**, 41; *Soc.* **79**, 1047). Der Prozeß ist reversibel: Gleichgewicht 0,13% C_2H_2 bei 1800° (v. WARTENBERG, *Z. a. Ch.* **52**, 313).

Weitere pyrochemische Bildungsweisen: Beim Durchleiten von Äthylen oder der Dämpfe von Methyl-, Äthylalkohol, Diäthyläther usw. durch eine glühende Röhre (BERTHELOT, *A. ch.* [3] **67**, 52; vgl. auch QUET, *A.* **108**, 116; *C. r.* **46**, 903); findet sich daher auch

im Leuchtgase (etwa 0,06%) (BLOCHMANN, *A.* **173**, 178; vgl. auch VOGEL, REISCHAUER, *J.* **1858**, 208; BÖTTGER, *J.* **1859**, 219). Entsteht in sehr geringen Mengen aus Methan. Äthan und Äthylen bei hohen Temperaturen; in etwas größerer Menge aus Äthylen bei ca. 580° (BONE, COWARD, *Soc.* **93**, 1207, 1212, 1216). Aus sämtlichen Kohlenwasserstoffen beim Durchschlagen von elektrischen Funken durch den Dampf (BERTHELOT, *A. ch.* [7] **23**, 444). Bei der Einw. des Induktionsfunkens auf Sumpfgas, Äthylen oder ein Gemenge von Cyan und Wasserstoff (BERTHELOT, *A. ch.* [4] **9**, 418). Bei der unvollständigen Verbrennung der Dämpfe von Äther, Amylen usw. (BERTHELOT, *A. ch.* [4] **9**, 413) oder von Leuchtgas im Innern eines Bunsenschen Brenners (RIETH, *Z.* **1867**, 599).

Bildung aus Carbiden: Beim Behandeln der graubraunen Masse („Kohlenstoffkalium"), welche bei der Darstellung von Kalium (aus Weinstein und Kohle) erhalten wird, mit Wasser (E. DAVY, *A.* **23**, 144). Aus „Kohlenstoffcalcium" C_2Ca (durch Glühen von Zinkcalcium im Kohletiegel gebildet) und Wasser (WÖHLER, *A.* **124**, 220). Bei der Einw. von Wasser auf die Carbide C_2Ba, C_2Sr, C_2Ca, C_2Li_2 (MOISSAN, Bl. [3] **15**, 1285). Aus den Carbiden des Cers, Lanthans, Yttriums und Thoriums entstehen bei der Zersetzung mit Wasser Kohlenwasserstoffgemische, welche Acetylen enthalten (MOISSAN, ÉTARD, *C. r.* **122**, 573).

Bildung aus organischen Verbindungen der C_1- und C_2-Reihe: Beim Überleiten von Chloroformdampf über rotglühendes Kupfer (BERTHELOT, *A.* **116**, 116) oder aus $CHCl_3$ und Kaliumamalgam (KLETZINSKY, *Z.* **1866**, 127; vgl. FITTIG, *Z.* **1866**, 127). Beim Behandeln von Natriumcampher (Produkt der Einw. von Natrium auf eine Lösung von Campher in Toluol) mit $CHCl_3$ entsteht viel Acetylen (HALLER, Dissertation [Nancy 1879], S. 42). Aus Bromoform mit Zinkstaub und etwas (2%iger) $CuCl_2$-Lösung (CAZENEUVE, *Bl.* [3] **7**, 70). Beim Behandeln von Jodoform mit Metallen (feuchtem Silberpulver, Zink, Eisen), besonders mit einem Gemenge aus Kupfer und Zink; auch beim Erhitzen von Jodoform oberhalb des Schmelzpunktes (CAZENEUVE, *Bl.* [2] **41**, 106). — Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von symm. Tetrachloräthan $CHCl_2 \cdot CHCl_2$ mit Zink (SSABANEJEW, *A.* **216**, 262). Beim Behandeln von Bromäthylen C_2H_3Br oder Äthylenbromid $C_2H_4Br_2$ mit alkoholischem Kali oder mit Natriumisoamylat $C_5H_{11}O \cdot Na$ (SAWITSCH, *J.* **1861**, 646). Durch tropfenweisen Zusatz von Äthylenbromid zu pulverisiertem Natriumamid unter Rückfluß bei Wasserbadtemperatur (MEUNIER, DESPARMET, *C. r.* **144**, 273; *Bl.* [4] **1**, 342). — Bei der kathodischen Reduktion von Ammoniumoxalatlösung an Ni- und Pt-Elektroden (LAMBRIS, *Z. El. Ch.* **15**, 978).

Bildung durch Spaltung höherer C-Verbindungen: Bei der Einw. verdünnter wäßriger Alkalien auf Propiolaldehyd (neben Ameisensäure) (CLAISEN, *B.* **31**, 1023). Beim Eingießen von $AgNO_3$ in eine heiße Lösung von acetylendicarbonsaurem Natrium erfolgt augenblickliche Fällung von Acetylensilber (LOSSEN, *A.* **272**, 140). Bei der Elektrolyse von Fumar- oder Maleinsäure (KEKULÉ, *A.* **131**, 85). Bromcyclobuten liefert oberhalb 200° mit Kali Acetylen [vielleicht durch Spaltung von Cyclobutin: $\underline{CBr:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2} \rightarrow \underline{C{:}C \cdot CH_2 \cdot CH_2}$] (WILLSTÄTTER, v. SCHMÄDEL, *B.* **38**, 1994). Beim Erhitzen der wäßr. Lösung des Vinyl-β-dimethylaminoäthyl-äther-Hydroxymethylates tritt Spaltung in Trimethylamin und Divinyläther ein, letzterer zerfällt unter teilweiser Polymerisation in C_2H_2 und Wasser: $HO \cdot (CH_3)_3N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH{:}CH_2 = N(CH_3)_3 + H_2O + CH_2{:}CH \cdot O \cdot CH{:}CH_2 \rightarrow H_2O + 2\,CH{\vdots}CH$ (KNORR, MATTHES, *B.* **32**, 740). Gewisse cyclische Nitrosoverbindungen mit der Gruppierung $\cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CH(R) \cdot O \cdot$ zerfallen durch verd. Alkalien unter Bildung von Acetylen, z. B. die Nitrosoverbindungen der Anhydro-β-oxyäthylcarbamidsäure (bei deren Anwendung der Kohlenwasserstoff sich selbst durch die Wärme der Reaktion entzündet): $\underline{CO \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O} = CO_2 + N_2 + H_2O + C_2H_2$ (GABRIEL, *B.* **38**, 2405).

Darst. — *a*) Ältere Methoden, z. T. noch zur Darstellung im Laboratorium brauchbar. Durch Verbrennen von Leuchtgas nach RIETH (Apparat hierzu: BERTHELOT, *A. ch.* [5] **10**, 365; KUNTZMANN, *Bl.* [3] **6**, 422). — Man leitet die Dämpfe von Äthylenchlorid über glühenden Natronkalk (WILDE, *B.* **7**, 352). — Man läßt Äthylenbromid in kochendes, konzentriertes, alkoholisches Kali tropfen und leitet die Dämpfe (um beigemengtes Bromäthylen C_2H_3Br zu entfernen) nochmals durch kochendes, alkoholisches Kali (SSABANEJEW, *A.* **178**, 111). Die letzten Reste an Bromäthylen entfernt man durch Überleiten des Acetylens über mäßig erhitzten Natronkalk (ZEISEL, *A.* **191**, 368). Oder man leitet das rohe Acetylen in eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung, wäscht den hierbei erhaltenen roten Niederschlag mit Wasser und kocht ihn noch feucht mit konzentrierter Salzsäure; dem hierdurch wieder entwickelten Acetylen ist dann aber etwas C_2H_3Cl beigemengt (Z.; vgl. auch RÖMER, *A.* **233**, 183). Sehr reines Acetylen liefert die Zersetzung der Kupferverbindung mit Cyankalium (vgl. BAEYER, *B.* **18**, 2273). — Zur Darst. von reinem Acetylen wird auch folgende Modifikation der Äthylenbromid-Zersetzung empfohlen: Man

verdunstet die Lösung von 1 Tl. Kalium in 10—12 Tln. Isobutylalkohol zur Trockne, erhitzt den Rückstand auf 200°, füllt das Gefäß mit Quecksilber, stülpt es dann über Quecksilber um und läßt Äthylenbromid zum Kaliumisobutylat aufsteigen. Das entwickelte Gas reinigt man durch mehrmaliges Schütteln mit Alkohol (DE FORCRAND, *A. ch.* [6] **11**, 477). — Beim Erhitzen von Äthylenbromid mit $AlBr_3$ auf 100—110° (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] **19**, 184). — Durch Zersetzung von Bariumcarbid mit Wasser (MAQUENNE, *A. ch.* [6] **28**, 266).

b) Moderne Darstellung aus Calciumcarbid. Seit 1895 wird Acetylen technisch in großem Maßstabe durch Zersetzung von Calciumcarbid (s. S. 242) mit Wasser hergestellt. Über Einzelheiten und Technik der Acetylengewinnung vgl. CARO-LUDWIG-VOGEL, Handbuch für Acetylen [Braunschweig 1904]. S. auch die Literaturübersicht zu Anfang dieses Artikels (S. 228).

Auch zur Darst. von reinem Acetylen im Laboratorium eignet sich die Zers. des Calciumcarbids (vgl. z. B. BONE, ANDREW, *Soc.* **89**, 653; MC INTOSH, *C.* **1907 II**, 968). Apparatur hierzu: STEINKOPF, *Ch. Z.* **33**, 969. Zur gleichmäßigen Entwicklung des Gases wird das Carbid vorteilhaft mit Alkohol überschichtet, zu dem man das Wasser tropfenweise zufließen läßt (MATHEWS, *Am. Soc.* **22**, 106).

Verunreinigungen und Reinigung des Carbid-Acetylens. Als Verunreinigungen des Roh-Acetylens finden sich besonders Phosphor-, Schwefelwasserstoff und andere P- und S-Verbindungen, NH_3, sowie mechanisch mitgerissene Beimengungen, ferner, nach Bedeutung oder Menge zurücktretend, Si- und As-Verbindungen, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Methan (?), CO und Teerdämpfe (vgl. z. B.: VOGEL, Handbuch für Acetylen [Braunschweig 1904], S. 225 ff.; KEPPELER, *C.* **1902** II, 1484; BULLIER-MAQUENNE, *C.* **1903** II, 643). Um aus rohem Carbid ein möglichst von Verunreinigungen freies Acetylengas zu bereiten, hat man Vermengung des durch Wasser zu zersetzenden Carbids mit Manganaten, $FeCl_3$, Persulfaten etc. (ULLMANN, D. R. P. 98762; *C.* **1898** II, 909), mit Chlorkalk (ROSSEL, LANDRISET, *Z. Ang.* **1901**, 81; vgl. aber *Acetylen in Wissenschaft u. Ind.* **5**, 135), mit Natriumcarbonat und Bleiglätte (DESQ, FRANCOUAL, D. R. P. 126092; *J.* **1902**, **442**) vorgeschlagen (vgl. auch HARTENSTEIN, D. R. P. 205259; C. **1909** I, 411).

Zur Reinigung des aus Carbid mit Wasser ohne Zusatz entwickelten Acetylens — besonders zur Entfernung der P- und S-Verbindungen und des NH_3 — dienen: a) Oxydationsmittel. Viel benutzt wird Chlorkalk (LUNGE, CEDERCREUTZ, *Z. Ang.* **1897**, 651; DITZ, D. R. P. 162324; *C.* **1905** II, 1208), z. T. vermischt mit anderen Substanzen, z. B. Natriumsulfat (BULLIER, MAQUENNE, *C.* **1903** II, 643; **1905** II, 1470), mit gelöschtem Kalk und $CaCl_2$ [„*Puratylen*"] (ERNST, PHILIPS, D. R. P. 108973; *C.* **1900** I, 1148). Hierbei kann der Chlorkalk durch Alkalihypochlorit, das Kalk-Chlorcalciumgemisch durch kohlensauren Kalk ersetzt werden (E., PH., D. R. P. 109645; *C.* **1900** II, 229). Auch gemeinsam mit löslichem Bleisalz und evtl. Ätzalkali (PFEIFFER, *C.* **1901** I, 351) sowie mit Bleichromat [„*Acagin*"] (P. WOLFF, *C.* **1899** II, 1142; D. R. P. 109356; *C.* **1900** II, 229; *Ch. Z.* **22**, 281) findet Chlorkalk Anwendung. Zur Reinigung mittels Chlorkalks s. ferner KEPPELER, *C.* **1905** II, 939; vgl. indessen MAQUENNE, *C.* **1904** II, 939; dazu ROBINE, *C.* **1905** I, 1516. — Ebenfalls viel verwandt wird saure Chromsäurelösung [„*Heratol*"] (ULLMANN, D. R. P. 116058; *C.* **1901** I, 79; *Journ. f. Gasbeleuchtung* **42**, 198, 374; *Acetylen in Wissenschaft u. Ind.* 1899, Heft 3; ULLMANN, GOLDBERG, *C.* **1899** II, 19; CARO, *C.* **1899** II, 644; ULLMANN, ebenda. Vgl. ferner: KEPPELER, *C.* **1902** II, 1484; **1903** I, 104; STERN, *C.* **1903** I, 104). — Als Oxydationsmittel sind auch Brom (WILLGERODT, *B.* **28**. 2107) und reduzierbare Schwermetallsalze in Gegenwart von Chloralkalien (GÖTTIG, *B.* **32**, 1879; D. R. P. 110290; C. **1900** II, 229) vorgeschlagen worden. — b) Fällungsmittel, die möglichst sämtliche Verunreinigungen in Form unlöslicher Verbindungen zurückhalten. Hierher gehört die Anwendung saurer Metallsalzlösungen [„*Frankolin*"] (A. R. FRANK, D. R. P. 99790; *Z. Ang.* **1898**, 1050; vgl. auch HEMPEL, KAHL, *Z. Ang.* **1898**, 53). Ferner ist folgeweise Einw. von Natronlauge und $HgCl_2$ + HCl oder HNO_3 + etwas $Cu(NO_3)_2$ (BERGÉ, REYCHLER, *Bl.* [3] **17**, 219), sowie Fällung des Phosphorwasserstoffs durch starke Säuren und Arsenik (JAUBERT, D. R. P. 179994; *C.* **1907** I, 1472) empfohlen worden. — c) Andere Methoden: MATHEWS (*Am. Soc.* **22**, 107) kombiniert die Waschung mit saurer $CuSO_4$-Lösung (H., K.) und mit saurer Chromsäurelösung (U.). PICTET (D. R. P. 97110; *C.* **1898** II, 464) leitet das Gas bei mindestens —10° durch Alkali- und Erdalkalichlorid-Lösungen und durch verd. Schwefelsäure. — Häufig wird das NH_3 bei den obigen Verfahren gesondert durch Wasser oder Säure entfernt; mitgerissener Kalk kann dem Gasstrom durch Filtration entzogen werden (vgl. BULLIER, MAQUENNE, *C.* **1903** II, **643**; **1905** II, 1470).

Eigenschaften.

Farbloses, ziemlich leicht kondensierbares (CAILLETET, *C. r.* **85**, 851) Gas. Der Geruch des reinen Acetylens ist schwach ätherisch und nicht unangenehm (GRÉHANT, BERTHELOT, MOISSAN, *C. r.* **121**, 566; MATHEWS, *Am. Soc.* **22**, 106); rohes Acetylen riecht infolge des

Gehalts an geringen Mengen verunreinigender Gase stark und widerwärtig. Reines Acetylen besitzt schwachen, etwas süßlich kühlenden Geschmack (BILLITZER, *M.* 23, 491). Dichte des gasförmigen Acetylens: LEDUC, *A. ch.* [7] 15, 36; MATHIAS, *C. r.* 148, 1103.

Erstarrt in flüssiger Luft krystallinisch (LADENBURG, *B.* 31, 1968). Durch die Verdunstung an freier Luft wird flüssiges Acetylen fest. Krystallisiertes Acetylen ist unwirksam auf polarisiertes Licht. F: —81° (VILLARD, *Bl.* [3] 13, 997; *A. ch.* [7] 10, 396); F_{891}: —81,5°; Sublimationspunkt (bei 760 mm): —83,6° (MC INTOSH, *C.* 1907 II, 968). — Kp: —85° (VILLARD, *Bl.* [3] 13, 997; *A. ch.* [7] 10, 396), —82,2° (WILLSON, SUCKERT, *Journal of the Franklin Soc.* 139, 327), —82,4° (LADENBURG, KRÜGEL, *B.* 33, 638); Kp_{760}: —74° (HUNTER, *C.* 1906 II, 485). — Dampfspannungen des flüssigen Acetylens: z. B. 11 Atm. bei —23°, 21,5 Atm. bei 0°, 103 Atm. bei 31° (ANSDELL, *J.* 1879, 68; ähnliche Werte: WILLSON, SUCKERT), 5,3 Atm. bei —50°, 26,05 Atm. bei 0°, 42,8 Atm. bei +20,2° (VILLARD; ähnliche Werte: MC INTOSH, *C.* 1907 II, 968). Niedrigere Werte findet R. PICTET (L'Acétylène [Genf 1896], s. VOGEL, S. 154). Ältere, erheblich abweichende Zahlen vgl. bei CAILLETET, *C. r.* 85, 851. Dampfdruckkurve von flüssigem C_2H_2: HUNTER, *C.* 1906 II, 485. — Die Dichte des flüssigen Acetylens (ANSDELL, *Proceed. Royal Soc.* 29, 209; vgl. WILLSON, SUCKERT) beträgt nach MATHIAS (*C. r.* 148, 1104): $D^{-21,75}$: 0,5185; $D^{6,08}$: 0,4474; $D^{17,08}$: 0,4120; $D^{20,32}$: 0,3987; $D^{32,93}$: 0,3282; D^{-80}: 0,613. D^{-85} des festen Acetylen: 0,73 (MC INTOSH, *C.* 1907 II, 968).

Löslich bei 18° in dem gleichen Volumen Wasser. Absoluter Alkohol und Eisessig lösen (bei 18°) das sechsfache Volumen (BERTHELOT, *A. ch.* [4] 9, 425). Bei 12° und 755 mm lösen 100 ccm Wasser 0,118 g Acetylen, 100 ccm konz. Kochsalzlösung 0,023 g Acetylen (MÜLLER, *J. pr.* [2] 58, 21). Löslichkeit in Wasser bei verschiedenen Temperaturen: WINKLER, *Ph. Ch.* 55, 352. Acetylen ist leicht löslich in Methylal, Äthylal, Äthylacetat, besonders reichlich löslich in Aceton. Ein Vol. Aceton löst bei 15° und gewöhnlichem Druck 25 Vol. C_2H_2, unter 12 Atmosphären Druck 300 Vol. (CLAUDE, HESS, *C. r.* 124, 626; vgl. TRAUBEL, *C.* 1909 I, 1123); eine solche Lösung kann zur Aufspeicherung von Acetylen dienen; bei —80° löst Aceton unter Atmosphärendruck mehr als 2000 Vol. Acetylen (CLAUDE, *C. r.* 128, 303). Bei Zusatz von Aceton zu flüssigem Acetylen findet eine beträchtliche Kontraktion statt (CLAUDE, HESS, *C. r.* 124, 627). 100 g Wasser lösen bei 0° 0,112 g, 100 g $CHBr_3$ lösen bei 7,0° 0,105 g, 100 g Ameisensäure lösen bei 7,5° 0,372 g, 100 g Eisessig lösen bei 15,5° 0,698 g, 100 g Benzol lösen bei 5,5° 0,734 g, 100 g Acetophenon lösen bei 16,0° 0,697 g (GARELLI, FALCIOLA, *R. A. L.* 13 I, 117; *G.* 34 II, 1). Löslichkeit in Olivenöl: 0,48 Vol.-% (FUCHS, SCHIFF, *C.* 1897 II, 1061). Beeinflussung der Löslichkeit in Wasser durch Säuren, Basen und Salze: BILLITZER, *Ph. Ch.* 40, 537.

Flüssiges Acetylen ist ein nichtleitendes und nichtionisierendes Lösungsmittel (MC INTOSH, *C.* 1907 II, 968). — Das Mol.-Gew. in Benzol ist normal (GARELLI, FALCIOLA, *R. A. L.* 13 I, 117; *G.* 34 II, 1).

Brechungsvermögen, Dispersion: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 361; LORIA, *C.* 1909 I, 1085, *Ann. d. Physik* [4] 29, 612. Spektrum des Acetylens: BERTHELOT, RICHARD, *J.* 1869, 182; CIAMICIAN, *M.* 1, 638; WÜLLNER, *Ann. d. Physik* [N. F.] 14, 360; vgl. DUFOUR, *A. ch.* [8] 9, 388. Absorption von ultraroten Strahlen: v. BABO, *Ann. d. Physik* [4] 29, 785.

Schmelzwärme des festen, Verdampfungswärme des festen und flüssigen, spez. Wärme des flüssigen C_2H_2: MC INTOSH, *C.* 1907 II, 969. Das Verhältnis der spezifischen Wärmen ist 1,26 (MANEUVRIER, FOURNIER, *C. r.* 124, 183). — Acetylen ist eine endothermische Verbindung. Molekulare Zersetzungswärme (20°): 53,819 Cal. (MIXTER, *C.* 1906 II, 414). Vgl. auch HABER, Experimentaluntersuchungen über Zers. und Verbrennung von Kohlenwasserstoffen [München 1896], S. 72.

Acetylen brennt mit leuchtender, stark rußender Flamme. Entzündungstemperatur des Acetylens: 428° (DIXON, COWARD, *Soc.* 95, 519); weitere Bestimmungen: LE CHATELIER, *C. r.* 121, 1146; V. MEYER, MÜNCH, *B.* 26, 2430; vgl. auch BONE, ANDREW, *Soc.* 87, 1232. — Verbrennungswärme bei konstantem Druck (für 1 Mol. bei 18°): 310,05 Cal. (THOMSEN, *Thermochem. Untersuch.* 4, 74; *Ph. Ch.* 52, 343; vgl. BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23, 181); 315,7 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23, 181; MATIGNON, *A. ch.* [6] 30, 556); 317,5 Cal. (B., *A. ch.* [5] 13, 14); (für 0° und bei konst. Druck): 312,855 Cal. (MIXTER, *C.* 1906 II, 414; vgl. *C.* 1901 II, 1250). Vgl. ferner: CARO, Privatmitteilung in VOGEL, Handb. f. Acetylen, S. 139. Auf nassem Wege durch Permanganat bestimmt: 321 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [5] 9, 165).

Kritische Daten vgl.: ANSDELL, *Proceed. Royal Soc.* 29, 212; MC INTOSH, *C.* 1907 II, 969; MATHIAS, *C. r.* 148, 1104. Die kritische Temp. ist 36,5° (MC I.), 37,05° (M.).

Acetylen besitzt nur sehr schwachen Säurecharakter (vgl. S. 238 bei Metallverbindungen die Zitate).

Ionisation durch Radiumstrahlung: LABY, *C.* 1907 II, 127; KLEEMAN, *C.* 1907 II, 127; durch sek. γ-Strahlen: KLEEMAN, *C.* 1909 II, 1195. Absorption für α-Strahlen: BRAGG, *C.* 1906 I, 1813.

Umwandlungen des Acetylens.

Veränderungen durch physikalische Einflüsse und Katalysatoren, Explosion des Acetylens für sich und im Gemisch mit anderen Gasen. Acetylen zersetzt sich allmählich bei längerer Einw. von hellem Sonnenlicht (BONE, WILSON, *P. Ch. S.* Nr. 197).

Wird Acetylen in Retorten bis zum Weichwerden des Glases [400—500° (BERTHELOT, *C. r.* **111**, 471)] erhitzt, so wird als Hauptprodukt Benzol ($C_6H_6 = 3C_2H_2$) gebildet; daneben entstehen Styrol und andere höhere Kohlenwasserstoffe, etwas Kohle, Wasserstoff, C_2H_4 und C_2H_6 (BERTHELOT, *J.* **1866**, 516; *A. ch.* [4] **9**, 446, 469; [4] **12**, 54, 64). Die Polymerisation ist exothermisch: +171 Cal. (B., *C. r.* **111**, 471). Lebhafter Rotglut ausgesetzt, zerfällt Acetylen fast vollständig in Kohle und Wasserstoff (B., a. a. O.; s. auch *C. r.* **140**, 910). Bei den verschiedenen Temperaturen laufen nebeneinander her: Polymerisation, Zerfall in die Elemente und „Hydrogenation" durch den entstehenden Wasserstoff, und zwar liegt das Optimum der Polymerisation bei 600—700°, mit steigender Temp. wächst die Tendenz zum Zerfall (BONE, COWARD, *Soc.* **93**, 1201). Bei 600—700° entstehen neben Benzol etc. Methan, Äthylen, etwas Äthan und Wasserstoff; bei 800° entstehen hauptsächlich C_2H_6 und CH_4; bei noch höheren Temperaturen Kohlenstoff, Wasserstoff und etwas Methan (BONE, COWARD, *Soc.* **93**, 1220; vgl. auch LEWES, *Proc. Royal. Soc.* **55**, 101; **57**, 394; HABER, Exp.-Untersuch. üb. Zers. u. Verbr. von Kohlenwasserstoffen [München 1896], S. 71; *B.* **29**, 2691). — Dem Zerfall bei hohen Temperaturen (vgl. auch BRADLEY, JACOBS, D. R. P. 125936; *C.* **1902** I, 77) entspricht die Wirkung des elektrischen Lichtbogens (ROUSSEAU, *C. r.* **117**, 164; BONE, JERDAN, *Soc.* **71**, 60). — Die Bedingungen der Kondensation wie der Zers. des Acetylens werden durch Katalysatoren erheblich beeinflußt. In Gegenwart von Eisen erfolgt bereits bei tieferen Temperaturen Polymerisation zu einem Gemisch empyreumatischer Kohlenwasserstoffe unter teilweiser Zers. in Kohlenstoff und Wasserstoff; Anwesenheit von Koks verursacht schon bei mäßiger Wärmewirkung fast völligen Zerfall in die Elemente (BE., *A. ch.* [4] **9**, 448). — Beim Überleiten von Acetylen über Platinschwamm oder sehr fein verteiltes Eisen (Co oder Ni) erfolgt Erglühen und Spaltung des Acetylens in Wasserstoff und Kohle, nebenbei entsteht wenig Benzol etc. (MOISSAN, MOUREU, *Bl.* [3] **15**, 1297). Leitet man Acetylen über Nickel, welches im Wasserstoffstrom reduziert und von anhaftendem Wasserstoff durch einen Stickstoffstrom befreit ist, so erfolgt erst oberhalb 180° eine Reaktion, die zur Bildung von flüssigen Produkten, ferner von H_2, Äthan, Äthylen und Homologen desselben und von Benzolkohlenwasserstoffen führt, während das Metall sich unter Volumvermehrung in eine schwärzliche Masse verwandelt (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **131**, 187). Einw. von fein zerteiltem Pt, Co, Fe vgl. ferner: SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **131**, 267. — Acetylen wird von glühendem Aluminium in Kohlenstoff und Wasserstoff zersetzt (KUSNEZOW, *B.* **40**, 2872). Verhalten beim Glühen mit Mg: LIDOW, KU., *C.* **1906** I, 329. — Kupferpulver zerlegt Acetylen schon bei 400—500° unter Bildung von Graphit (ERDMANN, KÖTHNER, *Z. a. Ch.* **18**, 48). Leitet man Acetylen bei 240—250° über Kupferschwamm, so erfolgt allmähliche Zersetzung ohne größere Temperatursteigerung; es bildet sich im Rohr eine hellbraune, korkähnliche Masse, die etwa 2% Cu mechanisch beigemengt enthält, welches ihr zum großen Teil durch heiße verd. Chlorwasserstoffsäure entzogen wird (ALEXANDER, *B.* **32**, 2381; vgl. ERDMANN, KÖTHNER, *Z. a. Ch.* **18**, 48). Ähnlich verläuft der Prozeß bei Anwendung von Kupferoxydul (E., K.). Neben dieser Masse, welche einen Kohlenwasserstoff [Cupren $(C_7H_6)_x$] zu enthalten scheint, entstehen Äthylenkohlenwasserstoffe, Äthan und Wasserstoff (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **130**, 250). Wird das Acetylen mit Wasserstoff gemischt verwandt, so verläuft die Reaktion ähnlich unter Bildung von Cupren, solange Acetylen im Überschuß vorhanden ist (S., S., *C. r.* **130**, 1559); s. a. S. 234 unter Reduktion. Zur Zersetzung von Acetylen durch die Oxyde des Kupfers und anderer Metalle vgl. GOOSH, BALDWIN, *Z. a. Ch.* **22**. 237.

Durch stille elektrische Entladung erleidet Acetylen eine von der pyrogenen verschiedenartige, endothermische (BERTHELOT, *C. r.* **111**, 471) Kondensation (THÉNARD, *J.* **1874**, 319; *C. r.* **78**, 219; DE WILDE, *B.* **7**, 357). Die entstehenden hochmolekularen Produkte sind sehr oxydabel und zerfallen beim Destillieren explosionsartig (BERTHELOT, *A. ch.* [5] **10**, 67; *C. r.* **111**, 471; LOSANITSCH, *B.* **40**, 4659; *M.* **29**, 753; s. auch JOWITSCHITSCH, *M.* **29**, 1, 5); dabei entsteht u. a. Styrol (B., *C. r.* **126**, 570).

Infolge seiner endothermischen Natur kann Acetylen unter gewissen Bedingungen explosiv wirken. Jedoch ist unter Atmosphärendruck die Fortpflanzung einer durch Initialwirkung eingeleiteten Zers. nicht ausreichend, um Acetylen zur Detonation zu bringen (MAQUENNE, *C. r.* **121**, 424). Acetylen, welches sich unter einem selbst nur mäßigen Druck befindet, wird durch Zündung mittels eines glühenden Drahtes glatt in Kohle und Wasserstoff zersetzt; ebenso verhält sich flüssiges Acetylen; im Augenblick der Reaktion erfolgt eine sehr starke Druckerhöhung, die zur Explosion führen kann (BERTHELOT, VIEILLE, *C. r.* **123**, 523; *A. ch.* [7] **11**, 5; vgl. auch MIXTER, *C.* **1900** I, 504; II, 1007). Geschwindigkeit der Explosionswelle: BERTHELOT, LE CHATELIER, *C. r.* **129**, 427; *A. ch.* [7] **20**, 15. Die

Explosion des Acetylens kann aufgehoben oder gehemmt werden, wenn man durch eine Wärmeabsorption dem Zerfall entgegenwirkt (s. dazu BERTHELOT, VIEILLE, *C. r.* **124**, 1000). So wird bei —80° flüssiges Acetylen durch einen glühenden Draht nicht zur Explosion gebracht (CLAUDE, *C. r.* **128**, 303). Durch Mischung von Acetylen mit inaktiven oder exothermischen Stoffen wird die Druckgrenze der Explosivität heraufgesetzt. Versuche mit Wasserstoff und Leuchtgas: BERTHELOT, VIEILLE, *C. r.* **128**, 777; mit Fettgas: GERDES, siehe VOGEL, Handbuch f. Acetylen [1904], S. 144; vgl. auch KÖRTING, *C.* **1900** I, 155. Das in Aceton gelöste Acetylen ist viel weniger explosiv, als das für sich komprimierte Acetylen (CLAUDE, HESS, *C. r.* **124**, 626; D. R. P. 97953; *C.* **1898** II, 740; BERTHELOT, VIEILLE, *C. r.* **124**, 988, 996). Eine solche Lösung ist bei —80° selbst unter hohen Drucken unexplosiv (CLAUDE, *C. r.* **128**, 303). Durch Aufsaugen der Acetonlösung in poröse Stoffe wird die Explosionsmöglichkeit weiter verringert (vgl. z. B. SEYMOUR, *C.* **1903** II, 1223). — Nach der Explosion des Acetylens findet sich stets neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Kondensationsprodukten ein gewisser Betrag Acetylen vor, der vielleicht auf eine Neubildung von Acetylen nach der Explosion zurückzuführen ist (MIXTER, *C.* **1900** I, 504; II, 1007).

Gasgemische, die Acetylen neben Sauerstoff enthalten, sind äußerst explosiv (vgl. v. MEYER, *J. pr.* [2] **10**, 323, 341; LOTHAR MEYER, *B.* **27**, 2764). Über die Produkte der Explosion s. unten im nächsten Abschnitt unter „Oxydation". Explosionsbereich im Gemisch mit Sauerstoff: 2,8 bis 93 % Acetylen (LE CHATELIER, *C. r.* **121**, 1144; vgl. auch v. MEYER, *J. pr.* [2] **10**, 341). Druckgrenze der Explosivität von Acetylen-Sauerstoff: LOTHAR MEYER, SEUBERT, *A.* **226**, 95. Entwicklung und Fortpflanzung der Explosionswelle in Gemischen von Acetylen mit Sauerstoff: LE CHATELIER, *C. r.* **130**, 1755; vgl. auch *C. r.* **121**, 1145. Explosionsdruck von Acetylen-Sauerstoff. Einfluß der Dichte des Gasgemisches auf den Explosionsdruck: BERTHELOT, *C. r.* **98**, 710. Verbrennungstemperatur: BERTHELOT, VIEILLE, *C. r.* **98**, 601; LE CHATELIER, *C. r.* **121**, 1146. — Ein Acetylen-Luftgemisch wird durch schwach rotglühende Metalle zur Explosion gebracht, indem die Metalle weißglühend werden (BELLAMY, *C. r.* **100**, 1460). Die untere und obere Grenze der Explosionsfähigkeit von Acetylen-Luftgemischen liegen bei einem Gehalt von 2,8 und 65 % (LE CHATELIER, *C. r.* **121**, 1144), 3 und 82 % (CLOWES, *C.* **1896** II, 342), 1,53 (1,77) und 57,95 (58,65) % Acetylen (TECLU, *J. pr.* [2] **75**, 222). Der Explosionsbereich verkleinert sich mit abnehmender Weite des Explosionsraums. In einer Röhre von 0,5 mm Durchmesser findet keine Explosion mehr statt (LE CH.; s. a. EITNER, VOGELS Handb. f. Acetylen [1904], S. 146). Über Explosion von Acetylen-Luftgemischen vgl. ferner: BUNTE, *B.* **31**, 19; GRÉHANT, *C. r.* **122**, 833; LEBRUN, *C.* **1897** II, 332; MORANI, D. R. P. 141884; *C.* **1903** I, 1383. — Explosion im Gemisch mit Knallgas: MISTELI, *C.* **1905** II, 1075. — Explosion von Gemischen mit Stickoxydul und Stickoxyd: LE CHATELIER, *C. r.* **130**, 1755. Über Explosion von Mischungen des Acetylens mit Stickstoff vgl. MIXTER, *C.* **1900** II, 1007. Explosion mit Kohlenoxyd und Kohlendioxyd vgl. FRANK, *Z. Ang.* **18**, 1734.

Oxydation. Sauerstoff (bezw. Luft) wirkt auf Acetylen erst bei höheren Temperaturen merklich ein, je nach den Bedingungen erfolgt stille Verbrennung (vgl. BONE, ANDREW, *Soc.* **87**, 1232) oder Explosion (s. o.). Eine Mischung mit Luft, die weniger als 7,74 % Acetylen enthält, verbrennt vollständig zu CO_2 und H_2O; bei 7,74—17,37 % Acetylen-Gehalt entstehen CO_2, CO, H_2O, H_2; bei über 17,37 % Gehalt bilden sich Kohlenoxyd und Wasserstoff neben Kohlenstoff, während ein Teil des Acetylens unverändert bleibt (LE CHATELIER, *C. r.* **121**, 1144). Bei der Einw. von Sauerstoff auf Acetylen unterhalb der Entzündungstemperatur werden folgende Oxydationsstufen durchlaufen: HO·C⋮C·OH (?) → CO + H_2CO → H·CO_2H (bezw. CO + H_2O) → H_2CO_3 (bezw. CO_2 + H_2O). Oberhalb der Entzündungstemperatur (bei der Explosion von Acetylen + Sauerstoff) zerfällt der Formaldehyd in CO + H_2, so daß (falls die anwesende Sauerstoffmenge zur vollständigen Verbrennung nicht ausreicht) diese Gase als Reaktionsprodukte auftreten. Auch erfolgt, falls weniger als 1 Mol. Sauerstoff auf 1 Mol. Acetylen zugegen ist, Abscheidung von Kohle infolge Zers. des überschüssig anwesenden Acetylens (BONE, ANDREW, *Soc.* **87**, 1232). Über die Produkte der unvollkommenen explosiven Verbrennung des Acetylens vgl. ferner: v. MEYER, *J. pr.* [2] **10**, 341; BONE, CAIN, *Soc.* **71**, 26; BONE, DRUGMAN, *Soc.* **89**, 666. Unvollständige Verbrennung von feuchtem Acetylen mit Sauerstoff über porösen Porzellanoberflächen: B., A., *Soc.* **87**, 1244. Bei der Verbrennung des Acetylens im Acetylen-Sauerstoff-Brenner entstehen wechselnde, relativ große Mengen Ozon und Stickstoff-Oxyde (MAURICHEAU-BEAUPRÉ, *C. r.* **142**, 165). Über die Zers. des Acetylens beim Verbrennen vgl. GAUD, *C. r.* **134**, 175. Acetylen ist auch in völlig trocknem Zustande durch Erhitzen mit Sauerstoff oxydierbar (B., A., *Soc.* **89**, 658). Grenze der Brennbarkeit einer Acetylen-Flamme in einem abgeschlossenen Luftvolum: PELET, JOMINI, *Bl.* [3] **27**, 1210. Unvollkommene explosive Verbrennung des Acetylens im Gemisch mit überschüssigem Wasserstoff: v. MEYER, *J. pr.* [2] **10**, 323; mit Knallgas: MISTELI, *C.* **1905** II, 1075; BONE, DRUGMAN, *Soc.* **89**, 670. — Durch langsame Oxydation von Acetylen im diffusen Licht bei Gegenwart von verd. Pottaschelösung bildet sich Essigsäure (BERTHELOT, *Bl.* [2] **14**, 113).

Wird Acetylen bei der Elektrolyse von Kalilauge an die Anode geleitet, so entsteht Ameisensäure; in Schwefelsäure entsteht dabei Essigsäure (COEHN, *Z. El. Ch.* **7**, 681). Ozon oxydiert Acetylen zu Ameisensäure und CO_2 (MAILFERT, *C. r.* **94**, 1187; vgl. auch OTTO, *A. ch.* [7] **13**, 116). Acetylen liefert bei der Einw. von Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferrosulfat Essigsäure, sowie kleine Mengen Acetaldehyd und Äthylalkohol (?) (CROSS, BEVAN, HEIBERG, *B.* **33**, 2015). — Wird von Jodpentoxyd I_2O_5 unter Abscheidung von Jod zu CO_2 und H_2O oxydiert (GAUTIER, *C. r.* **126**, 936, 1303; **142**, 15; JAUBERT, *C. r.* **141**, 1233). — Kaliumpermanganat bewirkt in alkalischer Lösung Oxydation zu Oxalsäure, Ameisensäure und CO_2 (BERTHELOT, *A. ch.* [4] **15**, 343; BASCHIERI, *R. A. L.* [5] **9** I, 392; *G.* **31** II, 462), in saurer Lösung zu Ameisensäure, CO_2 (BERTHELOT) und etwas Oxalsäure (BASCHIERI); die Reaktion erfolgt fast momentan (V. MEYER, SAAM, *B.* **30**, 1939). — Chromsäure in wäßr. Lösung oxydiert Acetylengas oder besser eine wäßr. Acetylenlösung zu Essigsäure, Ameisensäure und CO_2 (BERTHELOT, *Bl.* [2] **13**, 192; **14**, 113); dagegen konnte BASCHIERI (*R. A. L.* [5] **9** I, 391; *G.* **31** II, 464) unter anderen Bedingungen selbst durch 50%ige CrO_3-Lösung bei langem Kochen keine Oxydation feststellen. Vgl. auch ULLMANN, D. R. P. 116058; *C.* **1901** I, 79 und die übrige unter Reinigung des Carbid-Acetylens mittels Chromsäure S. 230 angeführte Literatur. Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) entstehen CO_2, Nitroform, eine strohgelbe sehr explosive Verbindung $C_4H_2O_7N_6$ (F: 78° unter Zersetzung), welche sich beim Umkrystallisieren unter Entwicklung nitroser Dämpfe und Bildung der Verbindungen $C_4H_2O_3N_4$ und $C_{12}H_{22}O_3N_2$ (?) zersetzt, eine Verbindung $C_6H_4O_3N_4$, eine Verbindung $C_6H_4O_6N_4$ und eine saure Verbindung $C_4H_3O_3N$ (BASCHIERI, *R. A. L.* [5] **9** I, 392; TEOTONI, MASCARELLI, *R. A. L.* [5] **10** I, 442; MASCARELLI, *G.* **33** II, 319).

Reduktion. Diese führt, je nach den Bedingungen, bis zum Äthan oder nur bis zum Äthylen. — Beim Erhitzen mit Wasserstoff entsteht Äthylen (BERTHELOT, *A. ch.* [4] **9**, 438). — Katalytische Reduktionen: Ein Gemenge von Acetylen und Wasserstoff mit Platinschwarz in Berührung bildet Äthan (DE WILDE, *B.* **7**, 353). Mit überschüssigem H_2 über Platinschwarz geleitet wird C_2H_2 bereits bei gewöhnlicher Temperatur in Äthan übergeführt. Sind in dem Gasgemisch auf 1 Teil C_2H_2 weniger als 2 Teile H_2 vorhanden, so entsteht neben Äthan Äthylen. Bei Anwendung von Platinschwamm tritt Bildung von Äthan erst oberhalb 180° ein (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **131**, 40). Beim Leiten eines Gemenges von C_2H_2 mit viel H_2 über reduziertes Nickel entstehen unter freiwilliger starker Erhitzung des Nickels Äthylen und Äthan, sowie ein unterhalb 140° destillierendes, petroleumähnliches Kohlenwasserstoffgemisch (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **128**, 1173; **134**, 1185). Leitet man ein solches Acetylen-Wasserstoff-Gemisch über Kupfer, das durch langsame Reduktion von Cuprihydroxyd mittels H_2 unterhalb 200° gewonnen war, so beginnt bei etwa 130° eine teilweise Absorption des Gases. Das austretende Gas besteht aus höheren Äthylen-Kohlenwasserstoffen, Äthylen, Äthan und H_2; gleichzeitig hat sich in den kälteren Teilen der Röhre eine geringe Menge von flüssigen Kondensationsprodukten angesammelt (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **130**, 1559—61). In einem Gemisch von C_2H_2 mit viel H_2 erfolgt die Bildung von Äthan (unter gleichzeitiger Bildung gewisser Mengen anderer Methan-Kohlenwasserstoffe, nicht aber von Äthylen-Kohlenwasserstoffen) bei Gegenwart von reduziertem Nickel sehr leicht bereits bei gewöhnlicher Temperatur, bei Gegenwart von reduziertem Kobalt erst beim Erhitzen. Reduziertes Kupfer wirkt weniger energisch und bildet gleichzeitig eine größere Menge von Äthylen-Kohlenwasserstoffen. Reduziertes Eisen besitzt die schwächste Wirkung (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **130**, 1630). Das beim Überleiten über fein verteiltes Nickel bei einer unter 180° liegenden Temp. entstehende flüssige Kohlenwasserstoffgemisch ähnelt dem pennsylvanischen, das bei Anwendung von Kobalt oder Eisen entstehende dem kanadischen Petroleum (S., S., *C. r.* **134**, 1185; vgl. MAILHE, *Ch. Z.* **32**, 244). Durch Überleiten von Acetylen und Wasserstoff über Nickel bei 300° (CHARITSCHKOW, *C.* **1907** I, 294) sowie durch folgeweise Kondensation von Acetylen allein über Ni bei 200—300° und Hydrierung bei 200° bilden sich Kohlenwasserstoffgemische, die der kaukasischen Naphtha entsprechen; erfolgt die Hydrierung bei 300°, so ähnelt das Prod. dem galizischen Petroleum (S., S.; M.). — Acetylen liefert durch elektrolytische Reduktion Äthylen und bei höherer Stromspannung Äthan. Kathodische Depolarisation durch Acetylen: BILLITZER, *M.* **23**, 199. — Beim Behandeln von Acetylenkupfer mit Zink und Ammoniak entsteht Äthylen (BERTHELOT, *C. r.* **50**, 808). — Mit Natriumammonium und ähnlichen Verbindungen entstehen saure Acetylen-Metallacetylenide (s. S. 238) und Äthylen: $3C_2H_2 + 2NH_3Na = 2C_2HNa + 2NH_3 + C_2H_4$ (MOISSAN, *C. r.* **127**, 915; **136**, 1217). — Wenn man ein Gemisch von Bariumsilicid und Bariumcarbid mit Wasser zerlegt, so wird das entstehende Acetylen durch den nascierenden Wasserstoff zum Teil zu Äthylen reduziert (TUCKER, MOODY, *C.* **1901** II, 1200).

Gemische von Acetylen und Wasserstoff geben, unter starker Abkühlung mit Ozon behandelt, Äthylalkohol (Soc. S. JAY, D. R. P. 149893; *C.* **1904** I, 1185).

Entsprechend der Aufnahme von 2 oder 4 Wasserstoffatomen zeigt Acetylen noch eine Reihe weiterer *Additionsreaktionen* unter Übergang der dreifachen in eine doppelte oder einfache Bindung.

Addition von Halogenen. a) Chlor: Acetylen und Chlor verbinden sich (BERTHELOT, *A. ch.* [3] **67**, 70) nicht im Dunkeln (SCHLEGEL, *A.* **226**, 155); reines Acetylen verbindet sich im Lichte mit Chlor ruhig, zunächst langsam zu Dichloräthylen, dann rascher unter Bildung von Tetrachloräthan (RÖMER, *A.* **233**, 214). Die Vereinigung von Acetylen und Chlor zu $C_2H_2Cl_2$ bezw. $C_2H_2Cl_4$ erfolgt ohne Explosion unter dem Einfluß chemisch wirksamer Strahlen von bestimmter und konstant erhaltener Intensität (LIDHOLM, D. R. P. 201705, 204516; *C.* **1908** II, 1071; **1909** I, 114). Dagegen explodieren Gemische von unreinem (R.) Acetylen mit Chlor heftig schon im' diffusen Licht unter Abscheidung von Kohle und Entstehung von Chlorwasserstoff (B., *A. ch.* [3] **67**, 54, 70; SCHL.). Die Verpuffung wird durch Gegenwart geringer Luftmengen bedingt; bei völligem Luftausschluß tritt ruhige Vereinigung ein (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] **19**, 448; vgl. dagegen NIEUWLAND, *C.* **1905** I, 1585). Auch reines, mit Chlor vermischtes Acetylen explodiert bei Bestrahlung mit Magnesiumlicht (s. VOGEL, Handb. f. Acet. [1904], S. 168). Jede Explosion von Acetylen-Chlor-Gemischen ist von Bildung von Hexachloräthan begleitet (NIEUWLAND, *C.* **1905** I, 1586). Über die Vereinigung von Chlor und Acetylen unter verschiedenen Bedingungen vgl. ferner: NIEUWLAND, *C.* **1905** I, 1586. — In Gegenwart von Chlor-Überträgern lassen sich die Additionsprodukte mehr oder weniger leicht gewinnen. So entsteht Acetylendichlorid als Nebenprodukt bei der Bildung des 1-Chlor-2-jod-äthylens aus C_2H_2 und wäßr. Chlorjodlösung (SSABANEJEW, *A.* **216**, 264). Beim Einleiten von luftfreiem Acetylen und Chlor in ein erwärmtes Gemisch von Aluminiumchlorid und Äthylenchlorid entsteht Acetylentetrachlorid (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] **19**, 447). Leitet man abwechselnd Acetylen und Chlor in ein Gemisch von Schwefelchlorür und Eisenpulver, so erhält man bei gleichzeitiger Kühlung Tetra-, beim Erhitzen Hexachloräthan (Salzbergwerk Neu-Staßfurt, D. R. P. 174068; *C.* **1906** II, 1297) Antimonpentachlorid vereinigt sich mit Acetylen zu einer Verbindung $SbCl_5 + C_2H_2$, die sich beim Erwärmen für sich [am besten in Gegenwart von Antimontrichlorid (TOMPKINS, D. R. P. 196324; *C.* **1908** I, 1504)] unter Bildung von Acetylendichlorid, beim Erwärmen mit überschüssigem $SbCl_5$ unter Bildung von Acetylentetrachlorid zersetzt (BERTHELOT, JUNGFLEISCH, *C. r.* **69**, 542; *A.* Suppl. **7**, 252; vgl. auch SSABANEJEW, *A.* **216**, 262).

Das Zusammentreten von Acetylen mit Chlor oder Brom ist von Chemiluminescenz-Erscheinungen begleitet; bei geringer Konzentration z. B. tritt grünlich-fahle, nicht rußende und nicht heiße (50—90°) Flamme auf (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 74, 97;* vgl. auch NIEUWLAND, *C.* **1905** I, 1586).

b) Brom: Partielle Addition unter Bildung von Acetylendibromid wird erzielt, wenn man in alkoh. Lösung und in Gegenwart von überschüssigem Acetylen arbeitet (SSABANEJEW, *A.* **178**, 117). Dabei entsteht das Acetylendibromid nur in einer Form (s. dagegen unten die Addition von Jod) (GRAY, *Soc.* **71**, 1023). — Beim Einleiten von Acetylen in abgekühltes Brom bei Gegenwart von Wasser, am besten im Sonnenlicht, entsteht Acetylentetrabromid $C_2H_2Br_4$ (REBOUL, *A.* **124**, 269; SSABANEJEW, *A.* **178**, 112; PLIMPTON, *Soc.* **41**, 391; ELBS, NEWMANN, *J. pr.* [2] **58**, 245; MUTHMANN, *C.* **1898** II, 449); in der Wärme wird daneben noch, wenn eine gleichzeitige Oxydation des Acetylens (durch Luft und $CuCl_2$) möglich ist, $C_4H_2Br_6$ gebildet (NOYES, TUCKER, *Am.* **19**, 123). Acetylensilber liefert, in Wasser suspendiert, bei vorsichtigem Zusatz von Brom nur Perbromäthylen C_2Br_4 (NEF, *A.* **298**, 332).

c) Jod: Die Einw. von Jod verläuft wenig energisch und führt nur bis zum Dijodid, das in zwei stereoisomeren Formen erhalten werden kann: Die feste Form (F: 73°) entsteht hauptsächlich beim Erhitzen von Acetylen mit Jod im geschlossenen Raum auf 100° (BERTHELOT, *A.* **132**, 122), sowie bei Einw. von Acetylen auf mit Alkohol angefeuchtetes Jod (SSABANEJEW, *A.* **178**, 118; BILTZ, *B.* **30**, 1207). Die flüssige Form (Kp: 185°) entsteht bei längerem Überleiten von Acetylen über Jod bei 140—160° neben dem festen Isomeren (KEISER, *Am.* **21**, 261). — Vgl. auch PATERNÒ, PERATONER, *G.* **19**, 589; **20**, 670.

d) Addition zweier Halogene: Durch Addition von Chlorbrom entsteht $C_2H_2Cl_2Br_2$ (SSABANEJEW, *A.* **216**, 262). — Mit Chlorjod entsteht 1.2-Chlorjodäthylen (SSABANEJEW, *A.* **216**, 263; PLIMPTON, *Soc.* **41**, 392; THIELE, HAAKH, *A.* **369**, 135 Anm. 12). — Bromjod wird unter Bildung von 1.2-Bromjodäthylen angelagert (SSABANEJEW, *A.* **216**, 266).

Addition von Halogenwasserstoff. Bei der Zers. von Acetylenkupfer mit Salzsäure addiert das entstehende Acetylen HCl unter geringer Bildung von Vinylchlorid (BERTHELOT, *A.* **132**. 123; ZEISEL, *A.* **191**, 368) bezw. Äthylidenchlorid (SSABANEJEW, *A.* **178**, 111 Anm. 3). — Acetylen verbindet sich bei 100° mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure zu Bromäthylen (BERTHELOT, *A.* **132**, 123; REBOUL, *J.* **1872**, 304). — Acetylen wird bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam von konzentrierter Jodwasserstoffsäure absorbiert.

Es entsteht zunächst Jodäthylen C_2H_3I und dann Äthylidenjodid $CH_3 \cdot CHI_2$ (BERTHELOT, *A.* **132**, 122; SSEMENOW, *Z.* **1865**, 725; CARO, *Ch. I.* **18**, 226; KRÜGER, PÜCKERT, *Ch. I.* **18**, 454).

Addition von HClO usw. Durch Einw. von unterbromiger Säure entsteht Dibromacetaldehyd [$CH \vdots CH + 2 HBrO = CHBr_2 \cdot CH(OH)_2 = CHBr_2 \cdot CHO + H_2O$] und Dibromessigsäure; analog wirkt unterchlorige Säure (WITTORF, Ж. **32**, 88; *C.* **1900** II, **29**). Über Einw. von Hypohalogeniten vgl. VOGEL, Handb. f. Acetylen [1904], S. 174. Chlorkalk ist gegen Acetylen so indifferent, daß er als Reinigungsmasse für Carbidacetylen verwendet werden kann (s. S. 230).

Anlagerung von Wasser unter Bildung von Acetaldehyd, Crotonaldehyd usw. (Über Acetylenhydrat s. S. 238.) $CH \vdots CH + H_2O$ [$= CH_2 : CH(OH)$(?)] $= CH_3 \cdot CHO$. — Läßt man Acetylen durch Holzkohle absorbieren und erhitzt dann mit Wasser auf ca. 325°, so bildet sich etwas Acetaldehyd, der als Paraldehyd erhalten wird (DESGREZ, *Bl.* [3] **11**, **362**; *A. ch.* [7] **3**, 215). Bei langem Überleiten von feuchtem Acetylen (auch in Gegenwart von 1 Mol. Sauerstoff) über eine poröse Porzellanoberfläche bei 380° unter vermindertem Druck bildet sich etwas Acetaldehyd, mit 2 oder mehr Mol. Sauerstoff entsteht statt dessen hauptsächlich Formaldehyd (BONE, ANDREW, *Soc.* **87**, 1244). Acetylen gibt beim Durchleiten durch mit HNO_3 angesäuertes Wasser, in dem Platinmohr aufgeschwemmt ist, Acetaldehyd (NIEUWLAND, *C.* **1905** I, 1585). Bei der Elektrolyse in Gegenwart von Schwefelsäure entsteht Acetaldehyd (NIEUWLAND, *C.* **1905** I, 1585). Durch Einw. stiller elektrischer Entladung in Gegenwart von Wasser bildet sich neben den S. 232 erwähnten Kondensationsprodukten etwas Acetaldehyd, der sich weiter polymerisiert (LOSANITSCH, *B.* **40**, 4662).

Acetylen wird von konzentrierter Schwefelsäure sehr langsam absorbiert, wahrscheinlich unter Bildung einer Sulfonsäure (BERTHELOT, *C. r.* **50**, 805, ZEISEL, *A.* **191**, 372; MUTHMANN, *B.* **31**, 1882). Destilliert man die Lösung mit Wasser, so entsteht aus primär gebildetem Acetaldehyd Crotonaldehyd (LAGERMARCK, ELTEKOW, *B.* **10**, 637; BERTHELOT, *C. r.* **128**, 336; vgl. dagegen ZEISEL, a. a. O.; MUTHMANN, a. a. O.). Leitet man Acetylen durch eine siedende Lösung von 3 Vol. H_2SO_4 in 7 Vol. Wasser, so bildet sich kontinuierlich Acetaldehyd; die Reaktion wird befördert durch Zusatz von Quecksilberoxyd (s. u.); Phosphorsäure und HgO wirken ähnlich. Bei Anwendung von 2 Vol. H_2SO_4 und 1 Vol. H_2O entsteht Crotonaldehyd (ERDMANN, KÖTHNER, *Z. a. Ch.* **18**, 48). Sättigt man eine Schwefelsäure der Zusammensetzung $H_2SO_4 + H_2O$ mit Acetylen, verdünnt mit Wasser und unterwirft die Flüssigkeit langsamer Destillation, so enthalten die Destillate neben Crotonaldehyd noch andere Wasseranlagerungsprodukte [Glykol und Vinylalkohol bezw. einen gemischten Äther (?)], die bei der Oxydation Glykolsäure liefern (B., *C. r.* **128**, 336). — Einw. rauchender Schwefelsäure: s. unten. — Acetylen gibt mit wäßr. Lösungen von Mercurisalzen (Quecksilberchlorid, -bromid usw.) quecksilberhaltige Produkte, aus denen durch Zers. mit Säuren Acetaldehyd entsteht (KUTSCHEROW, *B.* **14**, 1540; H. ERDMANN, KÖTHNER, *Z. a. Ch.* **18**, 55; *B.* **31**, 2475; K. A. HOFMANN, *B.* **31**, 2212, 2784; *B.* **32**, 874; *B.* **37**, 4459; **38**, 663, 2001; BURKHARD, TRAVERS, *Soc.* **81**, 1272; BILTZ, MUMM, *B.* **37**, **4417**; BILTZ, *B.* **38**, 133; BRAME, *Soc.* **87**, 427; NIEUWLAND, MAGUIRE, *Am. Soc.* **28**, **1025**). Über diese quecksilberhaltigen Einwirkungsprodukte s. Quecksilberverbindungen des Acetylens S. 243—244, ferner Salze des Dimercuri- und Trimercuri-acetaldehyds Syst. No. **279** (bei funktionellen Derivaten der Glyoxylsäure).

Sonstige Umsetzungen des Acetylens mit anorganischen Stoffen. Ein Gemenge von Stickstoff und Acetylen geht durch den Induktionsfunken in Blausäure über (BERTHELOT, *A.* **150**, 60). Bei der Explosion von Acetylen-Stickstoff-Gemischen bildet sich u. a. HCN (MIXTER, *C.* **1900** II, 1007). Einw. dunkler elektrischer Entladung auf Acetylen in Gegenwart von Wasserstoff: BERTHELOT, *A. ch.* [5] 10, 67; LOSANITSCH, *B.* **40**, 4659; von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 570; von CH_4, C_2H_4, CS_2, CO, H_2S, SO_2: L., a. a. O.; von C_6H_6 und NH_3: L., *B.* **41**, 2687. — Acetylen geht durch Jod und nascierendes Hypojodit in Dijodacetylen über (BILTZ, KÜPPERS, *B.* **37**, 4415; vgl. auch DE CHALMOT, *Am.* **19**, **877**). — Ein durch glühende Röhren streichendes Gemisch von Acetylen und Ammoniak läßt Pyrrol und Ammoniumcyanid entstehen (DEWAR, *J.* **1877**, 445). Acetylen liefert mit Stickoxyd bei hoher Temp. in Gegenwart von Platinschwamm NH_3, CO_2, H_2O und geringe Mengen HCN (ANGELUCCI, *G.* **36** II, 519). — Gibt beim Einleiten in flüssigen Schwefel hauptsächlich Thiophthen, H_2S und CS_2 (CAPELLE, *Bl.* [4] **3**, 151). — Einw. von verd. und konz. Schwefelsäure s. oben (Anlagerung von Wasser). Bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure entstehen Acetaldehyddisulfonsäure und Sulfate der letzteren, ferner die Spaltungsprodukte dieser Säure: Methionsäure (MUTHMANN, *B.* **31**, 1880) und Ameisensäure (SCHRÖTER, *B.* **31**, 2189; *A.* **303**, 114; vgl. auch WINKLER, Lehrbuch der techn. Gasanalyse, 3. Aufl. [Leipzig 1901], S. 75). Leitet man Acetylen in eine ca. 30%ige rauchende Säure, so gewinnt man nach dem Verdünnen mit Wasser durch Neutralisation mit Kali außer dem Kaliumsalz der Acetaldehyddisulfonsäure eine Substanz $3 C_2H_2 \cdot 4 KHSO_4$ (Kaliumsalz der sog.

Triacetylentetrasulfonsäure; s. S. 244 bei Umwandlungsprodukten des Acetylens), die beim Erhitzen, am besten mit Ätzkali, Phenol liefert (Berthelot, *A.* **154**, 133; *C. r.* **68**, 540; **127**, 908; **128**, 334; *A. ch.* [7] **17**, 289; vgl. dagegen Schröter, *B.* **31**, 2189; *A.* **303**, 115, 132). — Mit CO oder CO_2 entsteht beim Erhitzen oder durch den elektrischen Funken reiner Kohlenstoff (Frank, D. R. P. 112416; *C.* **1900** II, 827; *Z. Ang.* **18**, 1734). — Beim Erhitzen von Mg im Acetylenstrom (Berthelot, *A.* **139**, 161; Moissan, *C. r.* **126**, 302; Eidmann, *J. pr.* [2] **59**, 8) entsteht neben Magnesiumcarbid ein anderer magnesiumhaltiger Stoff, der mit Wasser Allylen liefert (Novák, *B.* **42**, 4209). — Acetylen verbindet sich bei —90° mit Aluminiumchlorid zu einer unbeständigen Verbindung $Al_2Cl_6 + 12C_2H_2$ (Baud, *A. ch.* [8] **1**, 36). Beim Überleiten über auf 70° erhitztes $AlCl_3$ entstehen schwarze, schwer lösliche Produkte von der Zusammensetzung $(C_{20}H_{18})_7 + Al_2Cl_6$ und $(C_{10}H_{16})_7 + 2Al_2Cl_6$ (Baud, *C. r.* **130**, 1319; *A. ch.* [8] **1**, 36).

Umsetzungen mit organischen Stoffen. Beim Erhitzen mit CCl_4, $CHCl_3$ oder CS_2 scheidet sich Kohlenstoff ab unter Bildung von HCl bezw. H_2S (Sandmann, *Z. Ang.* **15**, 544). Verhalten des Gemenges mit Propylen oder Trimethylen beim Erhitzen: Berthelot, *C. r.* **132**, 599. Einw. von nascierendem Acetylen auf Benzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ lieferte als Hauptprodukte Äthylbenzol, Styrol, Dibenzyl und Anthracen (Parone, *C.* **1903** II, 662). — Beim Einleiten in die ätherische Lösung von $C_2H_5\cdot MgBr$ entsteht Acetylendimagnesiumbromid $BrMg\cdot C\vdots C\cdot MgBr$ (Jozitsch, *Bl.* [3] **30**, 210); bei Anwendung von $C_2H_5\cdot MgBr$ entsteht wenig Acetylenmagnesiumbromid $HC\vdots C\cdot MgBr$ (B. Oddo, *R. A. L.* [5] **13** II, 189; *G.* **34** II, 430; **38** I, 633). — Einw. auf Diazomethan in äther. Lösung liefert Pyrazol (v. Pechmann, *B.* **31**, 2950).

Über physiologische Wirkung des Acetylens und Anwendung der Versuchsergebnisse auf die Praxis vgl. Vogel, Handb. für Acetylen [1904], S. 198 ff.

Verwendung, Analyse und Nachweis des Acetylens.

Technische Verwendung des Acetylens. Seit Acetylen technisch aus Calciumcarbid durch Zersetzung mit Wasser in großem Maßstabe hergestellt werden kann, sind die verschiedenartigsten Verwendungsgebiete dafür in Betracht gezogen worden. Eingehende Mitteilungen darüber findet man in der S. 228 zitierten Spezialliteratur.

Große praktische Bedeutung hat die Verwendung als Beleuchtungsmittel erlangt. Das Acetylen empfiehlt sich hierfür dadurch, daß es beim Verbrennen ein außerordentlich intensives und weißes Licht entwickelt. Man benutzt es für tragbare Lampen (Fahrrad-, Wagen-, Bergwerks-Lampen u. dgl.), für Hausanlagen und zur Beleuchtung kleinerer Ortschaften. Als „Mischgas“ — im Gemenge mit Öl- oder Fettgas — dient es zur Beleuchtung von Eisenbahnwagen.

Verwendung von Acetylen zur Gewinnung von Ruß und Graphit: Berger & Wirth, D. R. P. 92801; *C.* **1897** II, 688; Hubou, D. R. P. 103862; *C.* **1899** II, 896; Frank, D. R. P. 112416; *C.* **1900** II, 827; *Z. Ang.* **18**, 1734; Moranı, D. R. P. 141884; *C.* **1903** I, 1383; Ditz, *Ch. Z.* **28**, 167. — Über Verwendung von Acetylen-Sauerstoff-Gebläsen zur autogenen Schweißung usw. vgl. z. B.: Bourgerel, *C.* **1900** II, 1008; Ref, *C.* **1905** II, 719; Lacroix, *C.* **1905** II, 1469; Traubel, *C.* **1906** I, 201; Diegel, *Ch. Z.* **33**, 427.

Ferner ist Acetylen Ausgangsmaterial der technischen Verfahren zur Gewinnung von Acetylentetrachlorid, -dichlorid und anderen chlorierten Kohlenwasserstoffen.

Verhandlungen über die Gefahren, welche mit der technischen Handhabung des Acetylens verbunden sind: *Ch. I.* **20**, 53.

Verwendung des Acetylens für Laboratoriumszwecke. Anwendung zur Herst. kolloidaler Lösungen von Osmium: Makowka, *B.* **41**, 944. — Verwendung in der quantitativen Analyse zur Best. des Kupfers: Söderbaum, *B.* **30**, 902; Scheiber, Flebbe, *Fr.* **48**, 529; zur Trennung des Kupfers vom Zink (S., *B.* **30**, 903), Cadmium und Arsen (S., *B.* **30**, 3014); zur Best. von Kupfer und von Palladium: Erdmann, *Fr.* **46**, 125; Erdmann, Makowka, *Fr.* **46**, 128, 141; Makowka, *Fr.* **46**, 145; vgl. Makowka, *B.* **41**, 826; zur Trennung des Palladiums von anderen Metallen: Erdmann, Makowka, *B.* **37**, 2694. — Über Verwendung von Aceton-Acetylen-Lösungen zur Analyse vgl. Wägner, *C.* **1903** II, 597.

Analyse und Nachweis des Acetylens. Quantitative Bestimmung des Acetylens durch Schütteln mit Silbernitratlösung und Titration der dabei auftretenden freien Salpetersäure [$C_2H_2 + 3AgNO_3 = C_2Ag_2, AgNO_3 + 2HNO_3$]: Chavastelon, *C. r.* **125**, 245, vgl. indessen Küspert, *C.* **1904** II, 1199. — Bestimmung der S- und P-haltigen Verunreinigungen durch Oxydation zu H_2SO_4 bezw. H_3PO_4: mittels Bromwassers (Willgerodt, *B.* **28**, 2107); mittels Natriumhypochlorits (Lunge, v. Cedercreutz, *Z. Ang.* **10**, 651; Hanekop, *Z. Ang.* **12**, 592; vgl. auch: Ahrens, *Z. Ang.* **12**, 660; Eitner, Keppeler, *C.* **1901** II, 662); durch Verbrennung mit Sauerstoff oder Luft und Absorption der Verbrennungsprodukte in Natriumhypobromit-Lösung (E., K.; Caro, s. Vogel, Handb. f. Acetylen [1904], S. 243). Phos-

phorwasserstoff in Acetylen kann man durch Absorption des Gases über Quecksilber mittels schwach schwefelsaurer $CuSO_4$-Lösung bestimmen; diese absorbiert ein Gemisch, aus $^3/_4$ Acetylen und $^1/_4$ Phosphorwasserstoff bestehend (HEMPEL, KAHL, *Z. Ang.* **11**, **53**). — Über Trennung von Äthylen durch Absorption in ammoniakalischer Silbernitratlösung vgl. TUCKER, MOODY, *Am. Soc.* **23**, 671. Über Trennung von Allylen vgl. NOVÁK, *B.* **42**, 4211.

Nachweis des Acetylens mittels farbloser Cuprosalzlösungen (aus Cuprosalz und Hydroxylamin): ILOSVAY VON NAGY ILOSVA, *B.* **32**, 2697. — Toxikologischer Nachweis: VITALI, *C.* **1898** II, 586.

Bezüglich weiterer Angaben muß auf die Spezialliteratur verwiesen werden. Vgl. z. B.: VOGEL, Handbuch f. Acetylen [Braunschweig 1904], S. 239ff.; CL. WINKLER, Lehrbuch d. techn. Gasanalyse, 3. Aufl. [1901], S. 118, 139, 146, 149, 168; POST-NEUMANN, Chemisch-Technische Analyse, 3. Aufl. [Braunschweig 1908] Bd. I, S. 283ff.; BÖCKMANN-LUNGE, Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden, 5. Aufl. [Berlin 1905] Bd. II, S. 706ff.

Additionelle Verbindungen des Acetylens.
(Über solche mit Metalloxyden und Metallsalzen s. den nächsten Abschnitt.)

Acetylen-Hydrat $C_2H_2 + 6H_2O$ (vgl. DE FORCRAND, *C. r.* **135**, 959). *B.* Aus C_2H_2 und Wasser unter Druck bei niederer Temperatur (VILLARD, *Bl.* [3] **13**, 998; *A. ch.* [7] **11**, 360). Reguläre Krystalle. Dissoziationsspannung bei 0°: 5,75 Atm., bei 15°: 33 Atm.; molekulare Bildungswärme aus gasförmigem Acetylen: 15,4 Cal. (V.)

„Gemischte Hydrate", welche außer Wasser Halogenderivate wie CCl_4, $CHCl_3$, CH_3I enthalten: DE F., THOMAS, *C. r.* **125**, 109.

Flüssiges Acetylen bildet bei niederen Temperaturen krystallisierte Molekularverbindungen mit Äther, Alkohol, Aceton (MC INTOSH, *C.* **1907** II, 968).

Metallverbindungen des Acetylens (Carbide, Acetylenide, Doppelverbindungen mit Metalloxyden und -salzen).

Acetylen verhält sich wie eine sehr schwache Säure (BILLITZER, *Ph. Ch.* **40**, 535; *M.* **23**, 489, 502; vgl. dazu: HABPF, *Ch. Z.* **20**, 439; JONES, ALLEN, *Am.* **18**, 375; *Chem. N.* **74**, 18; BREDIG, USOW, *Z. El. Ch.* **3**, 116). — Elektrolyse von Acetylensalzen: BILLITZER, *M.* **23**, 502.

Als Metallverbindungen des Acetylens können außer denen, welche aus Acetylen durch Einwirkung von Metallen oder Metallsalzen entstehen, auch die Kohlenstoffverbindungen (Carbide) der Alkalimetalle und alkalischen Erdmetalle betrachtet werden, welche durch Erhitzen von Kohle mit den entsprechenden Metallen, Oxyden oder Carbonaten auf hohe Temperaturen entstehen (s. unten) und bei der Zersetzung mit Wasser Acetylen liefern. Die Carbide der alkalischen Erdmetalle und Alkalimetalle entstehen auch aus den entsprechenden Cyaniden beim Erhitzen mit Magnesium (neben Magnesiumnitrid) (EIDMANN, *J. pr.* [2] **59**, 1).

Niederschläge geben beim Durchleiten von Acetylen die Lösungen von Goldchlorid (schwarz), Palladiumchlorid (hellbraun, flockig), Kupfersulfat (bei Zusatz von Natriumacetat), Silbernitrat und Quecksilberoxyd in essigsaurer Lösung. Keine Niederschläge geben Thalliumsulfat, alkalische Bleilösung, Cadmiumnitrat, Platin-, Iridium- und Rhodium-Chlorid (ERDMANN, KÖTHNER, *Z. a. Ch.* **18**, 53). In sauren Lösungen von Silbersalzen entstehen sehr explosive Niederschläge; die in sauren Mercurisalz-Lösungen entstehenden sind nicht explosiv (NIEUWLAND, MAGNIRE, *Am. Soc.* **28**, 1025).

Die sogenannten „sauren Acetylenide" wurden zuerst C_2HMe^I formuliert (BERTHELOT, *A. ch.* [4] **9**, 385), während sie später als Doppelverbindungen vom Typus $C_2H_2 + C_2Me_2^I$ aufgefaßt wurden (MOISSAN, *C. r.* **127**, 911); gegen diese Auffassung stellt SKOSAREWSKI (*C.* **1904** II, 1024) die erste Formulierung wieder her.

Monolithium-acetylen, Lithiumcarbid-Acetylen C_2HLi bezw. $C_2Li_2+C_2H_2$. *B.* Aus Acetylen und Lithiumammonium. Weniger löslich in flüssigem Ammoniak als die K- und Na-Verbindung; bindet NH_3 unter Bildung von Lithiumcarbid-ammoniak-acetylen $C_2Li_2+C_2H_2+2NH_3$ (rhombische, leicht zersetzbare Krystalle, die in Berührung mit Wasser sich zum Glühen erhitzen) (MOISSAN, *C. r.* **127**, 911). — Lithiumcarbid. *B.* Durch Erhitzen von Lithiumcarbonat mit Kohle im elektrischen Ofen (MOISSAN, *C. r.* **122**, 362). Durch Überleiten von Äthylen über Lithium bei 700° (GUNTZ, *Bl.* [3] **15**, 756; *C. r.* **123**, 1273). Durch Erhitzen von Lithium mit Kohle (GUNTZ, *C. r.* **126**, 1866).

Mononatrium-acetylen, Natriumcarbid-Acetylen C_2HNa bezw. $C_2Na_2+C_2H_2$. *B.* Durch Erhitzen von Natrium in Acetylen (BERTHELOT, *A. ch.* [4] **9**, 402). Durch Einw. von Acetylen auf Natrium bei gewöhnlicher Temperatur, aber unter Druck (MOISSAN, *C. r.* **126**, 302). Durch Einw. von Acetylen auf eine Lösung von Natriumammonium in flüssigem Ammoniak (MOISSAN, *C. r.* **127**, 911). Durch Einw. von Acetylen auf Natriumhydrür bei

100° (MOISSAN, *C. r.* **136**, 1524; vgl. auch *C. r.* **137**, 463; *Bl.* [3] **31**, 720; *A. ch.* [8] **6**, 330). *Darst.* Natrium wird im Ölbad langsam bis auf 180° (bei höherer Temperatur bildet sich Natriumcarbid C_2Na_2) erhitzt und Acetylen darüber geleitet, während für beständige Erneuerung der Natrium-Oberfläche durch Bewegung gesorgt wird (MATIGNON, *C. r.* **124**, 775). — Zerfließliche Blättchen; unlöslich in Äther und Benzol, löslich in flüssigem Ammoniak (Mo.). Zersetzt sich bei 210—220° in Natriumcarbid und Acetylen, bildet beim Erhitzen mit Na über 220° Natriumcarbid und Wasserstoff (Ma.). Wird stürmisch von Wasser sowie von absolutem Alkohol zersetzt. Verbrennt mit Chlor und Brom bei gewöhnlicher Temperatur (Mo.). Bei der Einw. von Jod in Benzol entstehen NaI und Trijodäthylen (SKOSAREWSKI, *C.* **1904** II, 1025). Bei der Einw. von CO_2 unter Druck entsteht Acetylenmonocarbonsäure (SK.). — Natriumcarbid C_2Na_2. *B.* Durch Einw. von Acetylen auf erhitztes Natrium (BERTHELOT, *A. ch.* [4] **9**, 402; DE FORCRAND, *Bl.* [3] **13**, 996; *C. r.* **120**, 1215). Aus Mononatrium-acetylen bei 210—220° (MATIGNON, *C. r.* **124**, 776). Aus Mononatrium-acetylen durch Einw. von benzolischer Jodlösung (MOISSAN, *C. r.* **127**, 914). Aus Mononatrium-Acetylen durch Einw. von Natrium bei 210—220° (MAT.). *Darst.* Natrium wird schnell auf 220—230° erhitzt und unter ständiger Erneuerung der Oberfläche Acetylen darüber geleitet (MATIGNON, *C. r.* **124**, 777). — Weißes Pulver, unlöslich in allen Lösungsmitteln. D^{15}: 1,575. Beim Erwärmen mit Sauerstoff oder trockner Luft erfolgt Oxydation zu Na_2CO_3 unter Lichterscheinung. Mit Chlor tritt Lichterscheinung und Bildung von Kohle ein; Brom wirkt zuweilen unter Explosion ein, Jod weniger heftig unter Bildung von C_2I_4. Mit Phosphor heftige Reaktion, es entsteht Phosphornatrium. Mit Wasser erfolgt heftige Explosion und Bildung von Kohle; bei sehr kleinen Mengen erhält man die normale Reaktion der Carbide: Bildung von Acetylen. HCl-Gas bildet mit reinem Carbid unter Entflammung Kochsalz, Kohle und Wasserstoff, mit in Äther suspendiertem Carbid Kochsalz und Acetylen. In CO_2 Lichterscheinung unter Abscheidung von Kohle. H_2S wirkt mäßig ein und bildet NaSH und Acetylen. Mit oxydierenden Körpern wie Nitraten, Chloraten und Dichromaten bildet das Carbid sehr explosible Gemenge; auch mit einigen Chloriden und Jodiden, z. B. von Al, Fe und P, erfolgen Explosionen. Alkyl-Jodide und -Bromide reagieren erst bei 180°. Brombenzol wirkt bei 180° nicht ein. Mit primären und sekundären Alkoholen bildet sich Acetylen und das betreffende Alkoholat. Mit Ketonen, Aldehyden und Estern erfolgt heftige Reaktion und Bildung von Acetylen (MATIGNON, *C. r.* **125**, 1033). — Bildungswärme der Natriumacetylene: MATIGNON, *C. r.* **124**, 1026; DE FORCRAND, *C. r.* **124**, 1153.

Monokalium-acetylen, Kaliumcarbid Acetylen C_2HK bezw. $C_2K_2+C_2H_2$. *B.* Beim Erhitzen von Kalium in Acetylen (BERTHELOT, *A. ch.* [4] **9**, 385). Durch Einw. von Acetylen auf Kalium bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck (MOISSAN, *C. r.* **126**, 302). Durch Einleiten von Acetylen in die Lösung von Kaliumammonium in flüssigem Ammoniak (MOISSAN, *C. r.* **127**, 915). Durch Einw. von Acetylen auf Kaliumhydrür bei 100° (MOISSAN, *C. r.* **136**, 1523); die Reaktion tritt in Gegenwart einer Spur Wasser schon bei gewöhnlicher Temp., bei Ausschluß von Wasser erst bei 42° ein (M., *C. r.* **137**, 463; *Bl.* [3] **31**, 720; *A. ch.* [8] **6**, 330). — Borsäureähnliche Blättchen. Wird durch Wasser heftig zersetzt. Verbrennt in Chlorgas mit glänzendem Licht, ebenso beim Erwärmen in CO_2; mit SO_2 reagiert es unter Aufglühen schon in der Kälte. — Kaliumcarbid C_2K_2. *B.* Beim Erhitzen des Monokalium-acetylens (MOISSAN, *C. r.* **127**, 917). Durch Einw. von Magnesiumpulver auf Cyankalium bei mäßiger Rotglut (EIDMANN, *J. pr.* [2] **59**, 10). Ältere Angaben: vgl. E. DAVY, *A.* **23**, 144; VOGEL, Handb. f. Acetylen [1904], S. 4. — Zersetzt stürmisch Wasser. Zerfällt bei hohen Temperaturen in die Elemente (MOISSAN, *C. r.* **126**, 302).

Monorubidium-acetylen, Rubidiumcarbid-Acetylen C_2HRb bezw. $C_2Rb_2+C_2H_2$. *B.* Durch Einw. von Acetylen auf Rubidiumhydrür bei 100° (MOISSAN, *C. r.* **136**, 1523). Durch Einleiten von Acetylen in die Lösung des Rubidiumammoniums in flüssigem Ammoniak (MOISSAN, *C. r.* **136**, 1217). — Durchscheinende, sehr hygroskopische Krystalle. Schmilzt oberhalb 300° unter Zers.; löslich in flüssigem Ammoniak; sinkt in Äther unter, nicht aber in CCl_4. Ist gegen trockne Luft beständig. Entzündet sich bei gewöhnlicher Temperatur in Fluor, Chlor, Brom, Joddampf, ebenso beim gelinden Erhitzen mit Sauerstoff. Reagiert mit Salzsäure, Schwefelsäuremonohydrat, flüssigem Schwefel, gelinde erhitztem As und P, sowie bei höherer Temp. mit CO_2 unter Entzündung bezw. Glüherscheinungen. Reduziert bei 350° PbO_2 unter Explosion, CuO und MnO_2 unter Glüherscheinungen. — Rubidiumcarbid C_2Rb_2. *B.* Durch rasches Erhitzen von C_2HRb im Vakuum auf etwa 300° (MOISSAN, *C. r.* **136**, 1221). — Trockner Sauerstoff ist in der Kälte ohne Einw. Halogene, flüssiger Schwefel, gelinde erhitzter Phosphor (auch As, Si und Bor) reagieren unter Feuer- bezw. Glüherscheinungen. Wasser wird in der Kälte unter Entwicklung von Acetylen zersetzt. Mit Salzsäure und Salpetersäure erfolgt heftige Reaktion. CO_2, SO_2 und Stickoxyd werden beim gelinden Erhitzen, CO bei Dunkelrotglut unter Abscheidung von Kohle reduziert, ebenso Metalloxyde, z. T. unter Erglühen oder Explosion.

Monocäsium-acetylen, Cäsiumcarbid-Acetylen C_2HCs bezw. $C_2Cs_2 + C_2H_2$. *B.* Durch Einw. von Acetylen auf Cäsiumhydrür bei 100° (MOISSAN, *C. r.* **136**, 1524). Durch Einleiten von Acetylen in die Lösung von Cäsiumammonium in flüssigem Ammoniak (MOISSAN, *C. r.* **136**, 1217). — Perlmutterglänzende, durchscheinende Krystalle. Schmilzt gegen 300° ohne Zers.; löslich in flüssigem Ammoniak; sinkt in Benzol und CCl_4 zu Boden. Reagiert sehr heftig mit anorganischen Stoffen, z. T. unter Explosion oder Erglühen, auch mit amorphem Silicium und Bor bei 350—400° (Unterschied von der entsprechenden Rb-Verbindung). — Cäsiumcarbid C_2Cs_2. *B.* Durch rasches Erhitzen von C_2HCs im Vakuum auf 300° (MOISSAN, *C. r.* **136**, 1220). — Durchscheinende, schwach braunrot reflektierende Blättchen. Reagiert mit anorganischen Elementen und Verbindungen analog dem Rubidiumcarbid. Spaltet sich im Vakuum unterhalb Dunkelrotglut in Metall und amorphe Kohle.

Cuproverbindungen. Cuproacetylenid C_2Cu_2 bezw. $C_2Cu_2 + H_2O$. Besitzt in exsiccatortrocknem Zustande die Zusammensetzung $C_2Cu_2 + H_2O$; bei 100° über $CaCl_2$ getrocknet entspricht es der Formel C_2Cu_2 (SCHEIBER, *B.* **41**, 3825; vgl. BLOCHMANN, *A.* **173**, 174; KEISER, *Am.* **14**, 285). Das Verhalten des hydratischen Acetylenids wird nach SCHEIBER (*B.* **41**, 3819) durch die Konstitutionsformel HC⋮C·Cu·Cu·OH erklärt (entgegen MAKOWKA, *B.* **41**, 826). — Wurde schon, bevor die Natur des Acetylens erkannt war, als Einwirkungsprodukt pyrogener Gase auf ammoniakalische Kupferlösung beschrieben (QUET, *C. r.* **46**, 903; *A.* **108**, 116; BÖTTGER, *A.* **109**, 351). — *B.* Fällt beim Einleiten von C_2H_2 in eine ammoniakalische Cuprochlorid-Lösung aus (BERTHELOT, *A. ch.* [4] **9**, 385; BLOCHMANN, *A.* **173**, 175). — Unlöslich in Wasser. Im trocknen Zustande explodiert es heftig bei 120° (BE.; vgl. dazu MAY, *C.* **1898** II, 1082). (Daher eignen sich Kupferröhren nicht zu Leuchtgasleitungen; vgl. TORREY, *J.* **1859**, 222.) Beim Erwärmen mit Salzsäure (aber nicht durch verdünnte Schwefelsäure, vgl. RÖMER, *A.* **233**, 183) zerfällt das frisch bereitete, feuchte Acetylenkupfer in C_2H_4 und CuCl; daneben entsteht wenig Vinylchlorid (BE., *A.* **132**, 123; ZEISEL, *A.* **191**, 366) bezw. Äthylidenchlorid (SSABANEJEW, *A.* **178**, 111 Anm. 3). Durch Cyankaliumlösung wird es unter Bildung von reinem Acetylen gespalten (vgl. BAEYER, *B.* **18**, 2273). Zersetzt sich bald beim Aufbewahren im trocknen Zustande (LJUBAWIN, Ж. **17**, 252). Scheint durch Kupferchlorid zur Kupferverbindung des Diacetylenyls CH⋮C·C⋮CH oxydiert zu werden (NOYES, TUCKER, *Am.* **19**, 125). Bei Einw. von 30%iger H_2O_2-Lösung bilden sich aldehydartige Produkte (MAKOWKA, *B.* **41**, 825). — Kolloidales Cuproacetylenid entsteht aus wäßr. Lösung von reinem Acetylen und wenig ammoniakal. CuCl (KÜSPERT, *Z. a. Ch.* **34**, 453). Tiefrotes, durchsichtiges Hydrosol, noch haltbarer bei Gegenwart von Gelatine. — Cuprochlorid-Verbindungen. $C_2H_2 + Cu_2Cl_2$ (von BERTHELOT, *A. ch.* [7] **25**, 66, als $(C_2H_2Cu)Cl \cdot CuCl$ oder $C_2HCu_2Cl + HCl$ formuliert). *B.* Durch Einleiten von Acetylen in eine Lösung von Cuprochlorid in Salzsäure oder in eine wäßrige oder alkoholische Lösung von Cuprichlorid in Gegenwart von Cu (CHAVASTELON, *C. r.* **126**, 1810). Farblose, rhombische (CH.) Prismen, welche beim Erwärmen ohne Explosion zersetzt werden. Bei Einw. von Wasser oder Alkalichloridlösungen entsteht Acetylen und die violett-purpurne Verbindung $C_2H_2 + Cu_2Cl_2 + Cu_2O$ (CH., a. a. O.; *C. r.* **127**, 68). — $C_2H_2 + 3Cu_2Cl_2$. *B.* Durch Einw. von reinem C_2H_2 auf eine absolut alkoholische Lösung von wasserfreiem $CuCl_2$ (K. A. HOFMANN, KÜSPERT, *Z. a. Ch.* **15**, 204). Farblose, krystallinische, doppeltbrechende Nadeln; nicht explosiv. Wasser zersetzt unter Bildung von explosivem Cuproacetylenid, ebenso wirkt NH_3. — Über leicht dissoziierbare aus C_2H_2 und salzsaurer CuCl-Lösung entstehende Cuprochlorid-Acetylenverbindungen vgl. auch BERTHELOT, *A. ch.* [7] **23**, 32. — Cuprochlorid-cuprooxyd-Verbindung $C_2H_2 + Cu_2Cl_2 + Cu_2O$ (zur Formulierung vgl. BERTHELOT, *A. ch.* [7] **25**, 65; *C. r.* **132**, 1527). *B.* Durch Zerlegung der gelben (BERTHELOT, *A. ch.* [4] **9**, 388) oder der farblosen Cuprochlorid-Chlorkalium-Verbindung (s. u.) mit Wasser (CHAVASTELON, *C. r.* **130**, 1764). Entsteht, wenn man auf die Verbindung $C_2H_2 + Cu_2Cl_2$ luftfreies Wasser einwirken läßt (CHAVASTELON, *C. r.* **127**, 68). Durch Leiten von Acetylen auf eine in Ruhe befindliche, neutrale, gesättigte Cu_2Cl_2-KCl-Lösung oder auf bezw. in eine neutrale verd. Cu_2Cl_2-KCl-Lösung (CHAVASTELON, *C. r.* **132**, 1489). Purpurviolette Krystalle. — Cuprochlorid-Chlorkalium-Verbindungen (Zusammenfassung über Einw. von Acetylen auf salzsaure Cuprochlorid-Kaliumchlorid-Lösung: CHAVASTELON, *C. r.* **131**, 48; **132**, 1489). Farblose Verbindung $C_2H_2[Cu_2Cl_2]_2KCl$; von BERTHELOT (*A. ch.* [7] **25**, 65; *C. r.* **132**, 1527) als $(C_2H_2Cu)Cl \cdot CuCl + Cu_2Cl_2 \cdot KCl$ formuliert. *B.* Beim Leiten von viel Acetylen in eine salzsaure Cuprochlorid-Chlorkaliumlösung (CH., *C. r.* **130**, 1634). Läßt sich ohne Zers. in einer CO_2-Atmosphäre trocknen. Wird durch Wasser in die Verbindung $C_2H_2 + Cu_2Cl_2 + Cu_2O$ (s. o.) zersetzt. Liefert bei der Einw. von NH_3 Acetylenkupfer. Verliert bei der Einw. von Äther die Hälfte des Acetylens und geht dabei in die gelbe Verbindung über. Geht bei Luftabschluß durch saure Kupferchlorür-Chlorkaliumlösung in die gelbe Verbindung über (CH., *C. r.* **130**, 1764). — Gelbe Verbindung $C_2H_2[(Cu_2Cl_2)_2KCl]_2$. (Zur Formulierung s. auch BERTHELOT *A. ch.* [7] **25**, 65; *C. r.* **132**, 1527.) *B.* Beim Einleiten von Acetylen in eine neutrale, gesättigte Cu_2Cl_2-KCl-Lösung, wenn das Einleiten unter energischem Rühren der Flüssigkeit

erfolgt (CHAVASTELON, *C. r.* **132**, 1489); ebenso in salzsaurer Lösung unter gewissen Bedingungen (CH., *C. r.* **130**, 1634). Löst sich in verd. Chlorwasserstoffsäure leichter als die farblose Verbindung. Läßt sich ohne Zers. in einer CO_2-Atmosphäre trocknen. Wird durch Wasser in die Verbindung $C_2H_2 + Cu_2Cl_2 + Cu_2O$ zersetzt. Liefert bei der Einw. von NH_3 Acetylenkupfer (CH., *C. r.* **130**, 1764). — Cuprojodid-Verbindung $C_2Cu_2I \cdot CuI$. Zinnoberroter Niederschlag (BERTHELOT, *A. ch.* [4] **9**, 390; DELÉPINE, *A. ch.* [7] **19**, 54; *C. r.* **129**, 376).

Cupriacetylenid $C_{24}H_2OCu_{12} = 12C_2Cu + H_2O$. *B.* Durch Einleiten von Acetylen in verd. ammoniakalische Cuprisalzlösungen bei etwa +5° (SÖDERBAUM, *B.* **30**, 760, 814). — Schwarzes, bei 50—70° bezw. durch Stoß oder Schlag explodierendes Pulver; wird von verd. Säuren, sowie von KCN-Lösung unter Abscheidung huminartiger Substanzen zersetzt. — Über Verwendung des Acetylens zur quantitativen Kupferfällung s. S. 237.

Silberacetylenid C_2Ag_2. Entspricht bei 90° oder im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet dieser Formel (BERTHELOT, DELÉPINE, *A. ch.* [7] **19**, 7; *C. r.* **129**, 362; KEISER, *Am.* **14**, 286; vgl. auch KNORR, MATTHES, *B.* **32**, 741); minder scharf getrocknet hält es hartnäckig Wasser fest (vgl. BLOCHMANN, *A.* **173**. 177; LIEBERMANN, DAMEROW, *B.* **25**, 1097; PLIMPTON, *B.* **26** Ref., 608; BERTHELOT, DELÉPINE). — Schon vor Erforschung der Natur des Acetylens bei der Einw. von pyrogenen Zersetzungsprodukten des Alkohols (QUET, *C. r.* **46**, 903; *A.* **108**, 117) sowie von Leuchtgas (BÖTTGER, *J.* **1858**, 219) auf ammoniakalische Silberlösung beobachtet. — *B.* (vgl. auch BRANDSTÄTTER, *C.* **1897** II, 92; LOSSEN, *A.* **272**, 139). Entsteht beim Einleiten von C_2H_2 in eine ammoniakalische Lösung von $AgNO_3$ (BERTHELOT, *A. ch.* [4] **9**, 393; BEREND, *A.* **135**, 258). Bei Einw. von Acetylen auf neutrale Silbernitrat-Lösung entsteht zuerst die Verbindung $[C_2Ag_3]NO_3$ (s. u.), die bei weiterer Einw. in C_2Ag_2 umgewandelt wird, während als Zwischenprodukt eine gelbe Verbindung von unbekannter Zusammensetzung auftritt (CHAVASTELON, *C. r.* **124**, 1364; ARTH, *C. r.* **124**, 1534). — Weißer (vgl. KEISER, a. a. O.; ARTH, *C. r.* **124**, 1534), lichtempfindlicher, sehr explosiver Niederschlag. Thermochemische Untersuchung s. BERTHELOT, DELÉPINE, *C. r.* **129**, 361. Wird von HCl unter Bildung von Acetylen zersetzt (BERTHELOT, *A. ch.* [4] **9**, 393). Liefert mit Jod Dijodacetylen (BAEYER, *B.* **18**, 2275; vgl. BEREND, *A.* **135**, 256). — Acetylensilber-silberchlorid $HC\vdots CAg + AgCl$. *B.* Durch Einleiten von Acetylen in eine Lösung von AgCl in NH_3 (WILLGERODT, *B.* **28**, 2111). Gibt mit Jodidchloridchloräthylen unter Wasser Dichlorvinyl-chlorvinyl-jodoniumchlorid (THIELE, HAAKH, *A.* **369**, 141); mit Phenyljodidchlorid entsteht Dichlorvinyl-phenyl-jodoniumchlorid (TH., H., *A.* **369**, 144). Nitrat $HC\vdots CAg + AgNO_3$. Explodiert heftig gegen 230° (WILLGERODT, *B.* **28**, 2108). — Salze des Acetylensilbers, sich von einem gemeinsamen Radikal $[C_2Ag_3]$ ableitend (BERTHELOT, DELÉPINE, *A. ch.* [7] **19**, 21—54; *C. r.* **129**, 370—378; vgl. auch B., *A. ch.* [4] **9**, 394). *Chloride:* 1. $[C_2Ag_3]Cl$. Durch Einleiten von wenig C_2H_2 in eine ammoniakalische Lösung von frisch gefälltem AgCl, bis etwa zwei Drittel ausgefällt sind, was durch das Erscheinen einer dünnen, gelblichen Haut erkennbar wird. Weißer Niederschlag. — 2. $C_2Ag_3Cl + C_2Ag_2$. Eine ammoniakalische AgCl-Lösung, die mit Salzsäure bis zur Löslichkeitsgrenze des AgCl versetzt ist, wird mit C_2H_2 gesättigt. Citronengelber Niederschlag, detoniert etwas heftiger als das vorhergehende Chlorid. *Jodide:* 1. $[C_2Ag_3]I$. Grüner Niederschlag, der heftig detoniert. — 2. $C_2Ag_3I + AgI$. Durch Einleiten von C_2H_2 in eine Lösung von AgI in einer ammoniakalischen oder nicht ammoniakalischen KI-Lösung nach Zusatz von ein wenig KOH. Gelber Niederschlag, detoniert schwach mit Flamme. *Nitrat:* $[C_2Ag_3]NO_3$ (vgl. schon VOGEL, REISCHAUER, *J.* **1858**, 208). Durch Einleiten von C_2H_2 in eine wäßr. Silbernitratlösung (KEISER, *Am.* **14**, 290; PLIMPTON, *B.* **26** Ref., 608; CHAVASTELON, *C. r.* **124**, 1364; ARTH, *C. r.* **124**, 1534; B., D., a. a. O.). *Sulfate:* 1. $[C_2Ag_3]SO_4Ag$ (das direkte Einwirkungsprodukt von gasförmigem C_2H_2 auf eine überschüssige Silbersulfatlösung). Weißer Niederschlag, detoniert im Vakuum schwach. — 2. $[C_2Ag_3]_2SO_4 + [C_2Ag_3]SO_4Ag$ (durch weiteres Einleiten von C_2H_2 in die Ag_2SO_4-Lösung). Gelblicher Niederschlag — 3. $[C_2Ag_3]_2SO_4$ Wird erhalten, wenn man das Sulfat 2 längere Zeit mit einer wäßr. C_2H_2-Lösung in Berührung läßt (B., D.). — Verbindungen mit Silberphosphat und Silberchromat. $3(C_2H_2) + 2H_3PO_4 + Ag_3PO_4 + H_2O$. *B.* Beim Einleiten von Acetylen in eine phosphorsaure Lösung von Silberphosphat (NIEUWLAND, MAGUIRE, *Am. Soc.* **28**, 1030). Wenig lichtempfindliche Substanz, welche sich erst beim Erhitzen zersetzt. Beim Auflösen in KCN entweichen Acetylen und Blausäure. — $C_2H_2 + Ag_2O + Ag_2CrO_4$. *B.* Aus Acetylen und einer siedenden Lösung von Silberbichromat (EDWARDS, HODGKINSON, *Chem. N.* **90**, 140). Orangerot. Explodiert bei 157°.

Goldcarbid C_2Au_2. *B.* Durch Fällen von ammoniakalischer Goldnatriumthiosulfat-Lösung mit Acetylen (MATTHEWS, WATTERS, *Am. Soc.* **22**, 108). — Gelber Niederschlag. Explosiv.

Magnesiumcarbid entsteht beim Erhitzen von Mg im Acetylenstrom (BERTHELOT, *A.* **139**, 161; MOISSAN, *C. r.* **126**. 302; EIDMANN, *J. pr.* [2] **59**, 8) neben einer mit Wasser

Allylen liefernden Mg-Verbindung (NOVÁK, *B.* 42, 4209). — **Acetylenmagnesiumbromid** $HC\vdots C\cdot MgBr$. *B.* In geringer Menge durch Einleiten von Acetylen in die ätherische Lösung von $C_2H_5\cdot MgBr$ (B. ODDO, *R. A. L.* [5] 13 II, 189; *G.* 34 II, 430; 38 I, 627, 633). — Öl, an feuchter Luft sich zersetzend. Entwickelt mit Wasser Acetylen. Gibt mit Pyridin und Äther eine Verbindung $HC\vdots C\cdot MgBr + C_5H_5N + O(C_2H_5)_2$. Liefert mit trocknem CO_2 unter starker Kühlung Propiolsäure (B. ODDO, *G.* 38 I, 629). — **Acetylendimagnesiumbromid** $BrMg\cdot C\vdots C\cdot MgBr$. *B.* Durch Einw. von Acetylen auf $C_2H_5\cdot MgBr$ in Äther, neben Äthan (JOZITSCH, *Bl.* [3] 30, 210; D. GAUTHIER, *A. ch.* [8] 16, 335). — Bildet mit Äther eine dicke Flüssigkeit; haltbar im verschlossenen Gefäß; entzündet sich nicht von selbst. Wird durch Wasser in Acetylen, $MgBr_2$ und $Mg(OH)_2$ zerlegt. Liefert mit Ketonen (z. B. Aceton, Pinakolin, Menthon) ditertiäre Glykole: $BrMg\cdot C\vdots C\cdot MgBr + 2R\cdot CO\cdot R' = (R)(R')C(O\cdot MgBr)\cdot C\vdots C\cdot C(O\cdot MgBr)(R')(R) \rightarrow (R)(R')C(OH)\cdot C\vdots C\cdot C(OH)(R')(R)$; mit Aldehyden (z. B. Acetaldehyd, Zimtaldehyd) entstehen die entsprechenden disekundären Glykole, die im Falle des Acetaldehyds in zwei diastereoisomeren Formen isoliert wurden (J., *Bl.* [3] 30, 211; 32, 552; DUPONT, *C. r.* 149, 1381). Bei Einw. von CO_2 entsteht Acetylendicarbonsäure (J.). Liefert bei der Einw. von Chlordimethyläther $CH_3\cdot O\cdot CH_2Cl$ in Äther (bei nachfolgender Zers. des Reaktionsproduktes durch Wasser) 1.4-Dimethoxy-butin-(2) $CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot C\vdots C\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$; analog reagieren andere Chloräther (G.).

Calciumcarbid-Acetylen $Ca(C_2H)_2$ bezw. $C_2Ca + C_2H_2$. *B.* Durch Einw. von Acetylen auf Calciumhydrür bei 100° (MOISSAN, *C. r.* 136, 1524).

Calciumcarbid C_2Ca. Ältere Angaben siehe z. B. VOGEL, Handb. f. Acetylen [1904], S. 7 ff. — *B.* Durch Erhitzen von Zinkcalcium mit Kohle (WÖHLER, *A.* 124, 220). Durch Erhitzen von Natrium mit einem Gemisch von $CaCl_2$ und Gaskohle (TRAVERS, *P. Ch. S.* Nr. 118). Durch Erhitzen von Calciumsulfat bezw. -sulfid mit Kohle unter Zusatz eines Metalles oder Metalloxydes im elektrischen Ofen (LIMB, D. R. P. 117920; *C.* 1901 I, 427). Aus Calciumphosphat und Kohle im elektrischen Ofen, neben Phosphor und Kohlenoxyd (HILBERT, FRANK, D. R. P. 92838; *C.* 1897 II, 878). Durch Elektrolyse von Calciumchlorid (am besten unter Zusatz von Calciumfluorid und Kohlepulver) im Kohletiegel (MOISSAN, *C. r.* 138, 661; BULLIER, *C. r.* 138, 904). Durch direkte Vereinigung von Calcium mit Kohlenstoff (Ruß) unterhalb dunkler Rotglut unter großer Wärmeentwicklung (MOISSAN, *C. r.* 127, 587); diese Methode ist geeignet zur **Gewinnung von reinem Carbid** (MOISSAN, *C. r.* 127, 918; vgl. WEDEKIND, *C.* 1905 I, 645). Reines Carbid wird gleichfalls erhalten beim Schmelzen von Calciumhydrür oder -nitrid mit Kohle sowie durch Erhitzen des Calciumcarbidammoniakacetylens $C_2Ca + C_2H_2 + 4NH_3$ (S. 243) (MOISSAN, *C. r.* 127, 918). — *Darst.* Durch Erhitzen von Kalk oder Calciumcarbonat mit Kohle im elektrischen Ofen (MOISSAN, *C. r.* 118, 501; BULLIER, D. R. P. 77168; *Frdl.* IV, 9; WILLSON, Amerikan. Patent 492337; über Prioritätsansprüche von K. A. BÖHM vgl. *Z. Ang.* 1899, 1058). Die Bildung des Calciumcarbids aus Kalk und Kohle tritt bei Temperaturen oberhalb von etwa 1620° ein und ist eine umkehrbare (vgl. hierzu FRANK, D. R. P. 174324; *C.* 1906 II, 1090) Erscheinung; unterhalb des Umwandlungspunktes erfolgt Zersetzung des Carbids durch CO in Kalk und Kohle (ROTHMUND, *Z. a. Ch.* 31, 136; zur Theorie der Bildung vgl. ferner RUDOLFI, *Z. a. Ch.* 54, 178; GIN, *Z. El. Ch.* 8, 397). Aus Kalk und Kohle unter Zusatz von Chlor- oder Fluorcalcium als Flußmittel (LANDIN, D. R. P. 108548; *C.* 1900 I, 1152). Zur Darst. von siliciumfreiem Carbid setzt man der Schmelzmischung Eisen oder Kupfer bezw. deren Verbindungen zu; es entstehen dann bei der Carbidschmelze die betr. Siliciummetalle, die sich unterhalb des Calciumcarbids ansammeln (RATHENAU, D. R. P. 122266; *C.* 1901 II, 247). Dem Kalk-Kohle-Gemisch wird Aluminiumpulver zugesetzt und die Masse durch eine Zündpille zur Reaktion gebracht (P. WOLFF, D. R. P. 105631; *C.* 1900 I, 80). — Bildet in reinem Zustand farblose, durchsichtige Krystalle (MOISSAN, *C. r.* 127, 918; vgl. WEDEKIND, *C.* 1905 I, 645). Spez. Gew.: 2,22 (MOISSAN, *C. r.* 118, 503). Bildungswärme: DE FORCRAND, *C. r.* 120, 682. Spez. Wärme (ber.): CARLSON, *Z. El. Ch.* 6, 430. — Zerfällt bei sehr hoher Temp. in die Elemente (MOISSAN, *C. r.* 126, 306). Verbrennt in Sauerstoff bei Rotglut zu Calciumcarbonat (M.). Liefert beim nur schwachen Erhitzen mit Na_2O_2 in äußerst heftiger Reaktion metallisches Na (BAMBERGER, *B.* 31, 451). Wirkt auf viele andere Metalloxyde reduzierend, indem sich entweder die Metalle bilden (z. B. aus PbO) oder Metallcarbide (z. B. C_3Al_4 aus Al_2O_3) (MOISSAN, *C. r.* 125, 839). Studien über die reduzierende Kraft: v. KÜGELGEN, *Z. El. Ch.* 7, 541, 557, 573; 8, 781; 9, 411; vgl. dazu NEUMANN, *Z. El. Ch.* 8, 939; 9, 699. Wird durch Wasser energisch zersetzt unter Bildung von Acetylen und Calciumhydroxyd (Grundlage der technischen Acetylen-Bereitung s. S. 230) (WÖHLER, *A.* 124, 220; MOISSAN, *C. r.* 118, 503). Ebenso wirken verd. Säuren (M.). Einw. von konz. Schwefelsäure: VERTRESS, *Ch. Z.* 22, 174; M. Chlor, Brom, Joddampf reagieren unter Feuererscheinung bei 245° bezw. 350°, 305° (M.). Reagiert mit Schwefeldampf bei 500° unter Glüherscheinung und Bildung von CS_2 und Calciumsulfür; mit Phosphordampf bei Rotglut entsteht Phosphorcalcium (M.). Calciumcarbid, als poröse Masse oder in dünner Schicht bei Rot- bis Weißglut mit Stickstoff behandelt,

liefert Calcium-cyanamid (FRANK, CARO, D. R. P. 108971; *C.* **1900** I, 1120); Weiteres über diesen technisch wichtigen Vorgang (Darstellung von „Kalkstickstoff") s. bei Cyanamid. Calciumcarbid (mit 78,22 % reinem C_2Ca) absorbiert beim Erhitzen in einem trocknen Ammoniak-Strom auf 650—750°, wobei das NH_3 in Stickstoff und Wasserstoff zerfällt, etwa 2 % N unter Bildung von Calciumcyanamid; der bei dieser Reaktion freiwerdende Kohlenstoff setzt sich mit NH_3 zu Ammoniumcyanid und Wasserstoff um (SALVADORI, *G.* **35** I, 236). Calciumcarbid zeigt mehr oder weniger starke grüne Chemiluminescenz beim Behandeln mit 30 %igem Hydroperoxyd, Brom-Bromkalium, Bromwasser, heißer Chlor- oder Bromsäure (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 74). Durch Einw. von Amylchlorid bei beginnender Rotglut entstehen Acetylen und Amylene (LEFEBVRE, *C. r.* **130**, 1036). Mit absol. Äthylalkohol bei 180° bildet sich eine weiße Verbindung $3CaO + 4C_2H_6O$, die sich langsam in die Verbindung $CaO + C_2H_6O$ zu verwandeln scheint; ferner entstehen Acetylen, Methan und ein Olefin (DE FORCRAND, *C. r.* **119**, 1266). Leitet man die Dämpfe primärer Fettalkohole über Calciumcarbid, das auf 500° erhitzt ist, so entstehen Acetylen, Äthylen, CO, CO_2, Olefine, Äthan, Wasserstoff und stets der dem Alkohol entsprechende Aldehyd (LEFEBVRE, *C. r.* **132**, 1221). Beim Verschmelzen mit Rhodankalium entsteht unter Abscheidung von Kohlenstoff Schwefelcalcium und Cyankalium (SANDMANN, *Z. Ang.* **15**, 545). Mit Hilfe von Calciumcarbid läßt sich Aceton zu Mesityloxyd kondensieren; analog wirkt Calciumcarbid auf andere Ketone, die die Gruppe $CH_2 \cdot CO$- enthalten (BODROUX, TABOURY, *Bl.* [4] **3**, 829; **5**, 950; *C. r.* **149**, 422). — Über Analyse und Wertbestimmung des technischen Calciumcarbids s. d. Spezialwerke, z. B. das S. 228 zitierte Handbuch von VOGEL, S. 97 ff. S. ferner: RECCHI, *G.* **33** I, 153; ROTHE, HINRICHSEN, *C.* **1907** I, 992.

Calciumcarbid-Ammoniak-Acetylen $C_2Ca + C_2H_2 + 4NH_3$. Prismatische Krystalle. Reagiert mit Wasser unter Feuererscheinung (MOISSAN, *C. r.* **127**, 911). Liefert bei der Zers. bei 150° reines Calciumcarbid (M., *C. r.* **127**, 917, 918).

Strontiumcarbid C_2Sr. *B.* (vgl. auch EIDMANN, *J. pr.* [2] **59**, 8). Durch Schmelzen von Strontian oder Strontiumcarbonat mit Kohle im elektrischen Ofen (MOISSAN, *C. r.* **118**, 684). Die Bildungstemperatur (SrO + Kohle) liegt in der Nähe des Schmelzpunkts des Platins (KAHN, *C. r.* **144**, 913). — D: 3,19 (M.). — Reagiert mit Wasser, verd. und konz. Säuren entsprechend dem Calciumcarbid. Chlor, Brom- und Joddampf wirken bei 197° bezw. 174°, 182° unter Feuererscheinung ein, ebenso Schwefel gegen 500°, wobei Strontiumsulfür und CS_2 entstehen (M.). — Bariumcarbid C_2Ba. *B.* Durch Erhitzen von Bariumamalgam mit Kohle im Wasserstoffstrom (MAQUENNE, *Bl.* [3] **7**, 366). Beim Erhitzen von Bariumnitrid mit Kohlepulver im Stickstoffstrom (MAQUENNE, *A. ch.* [6] **29**, 223). Durch Erhitzen von $BaCO_3$ mit Magnesiumpulver und Kohle auf Rotglut (MAQUENNE, *A. ch.* [6] **28**, 266; *C. r.* **115**, 558). Durch Erhitzen von Bariumcyanid mit Magnesiumpulver unter Luftabschluß (EIDMANN, *J. pr.* [2] **59**, 2). Durch Erhitzen von Baryt oder Bariumcarbonat mit Kohle im elektrischen Ofen (MOISSAN, *C. r.* **118**, 684). Die Bildungstemperatur (BaO + Kohle) liegt in der Nähe des Schmelzpunkts des Platins (KAHN, *C. r.* **144**, 913). Durch Erhitzen von Bariummanganiten (Psilomelanen) mit Kohle auf hohe Temp., neben metallischem Mangan (LIMB, D. R. P. 130664; *C.* **1902** I, 1082). — D: 3,75. — Wird durch Sauerstoff bei hoher Temp. unter Erglühen zu Baryt oxydiert. Einw. von Wasser, verd. und konz. Säuren ähnlich wie beim Calciumcarbid. Reagiert mit Chlor, Brom, Jod bei 140° bezw. 130°, 122° unter Feuererscheinung. Mit über seinen Schmelzpunkt erhitztem Schwefel erfolgt unter Aufglühen Reaktion unter Bildung von Bariumsulfür und CS_2 (M.). Beim Erhitzen von Bariumcarbid mit Bariumhydroxyd entsteht je nach der Reaktionstemperatur Benzol, Naphthalin oder Anthracen (BRADLEY, JACOBS, D. R. P. 125936; *C.* **1902** I, 77).

Mercuro-Verbindung $C_2Hg_2 + H_2O$. *B.* Bei Einw. von Acetylen auf eine wäßr. Suspension von Mercuroacetat in der Kälte (BURKARD, TRAVERS, *Soc.* **81**, 1270). — Graue Fällung. Beim Erhitzen auf 100° verliert die Verbindung neben Wasser auch Kohlenstoff unter Hinterlassung eines Rückstandes unbestimmter Natur. Mit Jod entsteht Mercurojodid und Tetrajodäthylen, mit HCl Acetylen.

Mercuri-Verbindungen. C_2Hg. *B.* Beim Einleiten von Acetylen in eine Lösung von HgI_2 in KI und KOH (KEISER, *Am.* **15**, 535; vgl. BASSET, *Z.* **1869**, 314). Heller, sehr explosiver Niederschlag. Entwickelt mit verdünnter Salzsäure Acetylen. Alkoholische Jodlösung erzeugt HgI_2 und C_2I_2. — $3C_2Hg + H_2O$. *B.* Durch Einleiten von Acetylen in eine Lösung von HgO in konz. Ammoniak, dem festes Ammoncarbonat zugesetzt ist (PLIMPTON, TRAVERS, *Soc.* **65**, 266). Bei der Einw. von Alkali auf die Verbindung $CHCl:CH \cdot HgCl$ (S. 244) (BRAME, *Soc.* **87**, 432). Zersetzt sich gegen 110°; explodiert heftig bei raschem Erhitzen. Beim Erwärmen mit Salzsäure entstehen $HgCl_2$, Acetylen und etwas Acetaldehyd. Chlorgas bewirkt Explosion. Bromwasser erzeugt C_2Br_4, Jodlösung erzeugt C_2I_2 und dann C_2I_4 (P., T.). — $3C_2Hg + 2HgO + 2H_2O = 3C_2Hg + 2Hg(OH)_2$ (?). *B.* Beim Einleiten von Acetylen in eine wäßr. Lösung von Mercuriacetat (BURKARD, TRAVERS, *Soc.* **81**, 1271). Weiße, etwas schleimige Fällung. Nicht explosiv. Zersetzt sich

beim Erhitzen unter Zurücklassung von Kohle. Beim Erhitzen auf 100° tritt Verlust an Wasser und Kohlenstoff ein, und es hinterbleibt ein Rückstand unbestimmter Zusammensetzung. Mit Jod entstehen HgI_2 und Tetrajodäthylen neben sehr wenig Dijodacetylen. Beim Erhitzen mit Säuren entsteht in Gegenwart von Mercurisalzen Aldehyd, aber wenig oder gar kein Acetylen. — $C_2H_2 + HgCl_2 = CHCl:CH \cdot HgCl$. *B.* Aus Acetylen und $HgCl_2$ in salzsaurer Lösung (Biginelli, C. 1898 I, 926). Abgeplattete Krystalle. F: 129—130°; schwer löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Alkalien. Liefert beim Kochen mit Wasser Trichlormercuriacetaldehyd. Bei Einw. von Alkali entsteht die Verbindung $3C_2Hg + H_2O$ (Brame, *Soc.* 87, 430).

Über unbeständige quecksilberhaltige, beim Einleiten von Acetylen in saure Lösungen von Mercurinitrit bezw. -chromat entstehende Verbindungen, denen die Formeln $C_2O_4N_2Hg_2$ bezw. $C_2H_2O_5CrHg_3$ zugeschrieben werden, vgl. Nieuwland, Maguire, *Am. Soc.* 28, 1025. — Über Auffassung einer Verbindung $C_2H_2O_4Hg_4$, die aus einer Beimengung käuflichen Äthers dargestellt worden ist, als Acetylenderivat [$C_2H \cdot Hg + Hg(OH)_2 + Hg_2(OH)_2$?] vgl. Syst. No. 77 bei Vinylalkohol. — Über Trichlor-mercuri-acetaldehyd $(ClHg)_3C \cdot CHO$ und ihm nahestehende Verbindungen, die durch Einw. von Acetylen auf Mercurisalze sich bilden, s. Syst. No. 279 bei funktionellen Derivaten der Glyoxylsäure. Trichlormercuriäthylidenchlorid $(ClHg)_3C \cdot CHCl_2$ s. Syst. No. 160 bei funktionellen Derivaten der Dichloressigsäure.

Carbide von Yttrium, Lanthan und Cer. C_2Y. Krystallinisch. D^{18}: 4,33. Gibt mit Wasser ein Gasgemisch, das ca. 72 % Acetylen enthält (Pettersson, *B.* 28, 2421; Moissan, *Bl.* [3] 15, 1272). — C_2La. Ähnlich dem C_2Y. D^{20}: 5,02 (P.; M., *Bl.* [3] 15, 1293). — C_2Ce. Krystallinisch. D: 5,23. Das bei der Zers. mit Wasser entwickelte Gas enthält mehr als 70 % Acetylen (M., *Bl.* [3] 17, 261).

Umwandlungsprodukte unbekannter Struktur aus Acetylen.

a) Durch Salpetersäure.

Verbindung $C_4H_2O_3N_4$. *B.* Bei der Zers. der durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) auf C_2H_2 entstehenden strohgelben Verbindung $C_4H_2O_7N_6$ (s. u.) durch Umkrystallisieren (Testoni, Mascarelli, *R. A. L.* [5] 10 I, 443; M., *G.* 33 II, 321). — Farblose durchscheinende Krystalle, F: 108°, von neutraler Reaktion. Unlöslich in kalten Alkalien und Säuren, leicht löslich in fast allen organischen Solvenzien, unlöslich in Benzol. Läßt sich aus siedendem Wasser unverändert umkrystallisieren.

Verbindung $C_4H_2O_7N_6$. *B.* Bei Einw. von HNO_3 auf Acetylen, neben anderen Produkten (Mascarelli, *G.* 33 II, 319). — Strohgelbe Krystalle (aus Chloroform oder Aceton). F: 78° unter Zers. Zersetzt sich bei längerem Stehen oder beim Kochen mit Petroläther in den Körper $C_4H_2O_3N_4$ und ein gelbes Öl.

Verbindung $C_4H_3O_3N$. (Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch bestimmt.) *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) auf Acetylen (Testoni, Mascarelli, *R. A. L.* [5] 10 I, 443; Mascarelli, *G.* 33 II, 323). — Gelblich weiße Krystalle (aus Toluol). F: 149°. Leicht löslich in Alkali und allen üblichen Solvenzien. — Einbasische Säure. — Silbersalz. Aus der Lösung des Ammoniumsalzes mittels $AgNO_3$. Gelblicher käsiger Niederschlag, bei 165° sich unter gelinder Explosion zersetzend. — Phenylhydrazinsalz $C_6H_8N_2$, $C_4H_3O_3N$. F: 176°.

Verbindung $C_6H_4O_3N_4$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) auf Acetylen (Baschieri, *R. A. L.* [5] 9 I, 392; *G.* 31 II, 467; Testoni, Mascarelli, *R. A. L.* [5] 10 I, 443; Mascarelli, *G.* 33 II, 322). — Gelbliche Prismen. F: 120°.

Verbindung $C_6H_4O_6N_4$. *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) auf Acetylen, neben anderen Produkten (Mascarelli, *G.* 33 II, 322). — Farblose Flüssigkeit, Kp_{40}: 112°. Unlöslich in Säuren und Alkalien.

b) Durch Schwefelsäure. **„Triacetylentetrasulfonsäure"** $C_6H_{14}O_{16}S_4 = (C_2H_2)_3(SO_4H_2)_4$. *B.* Bei der Einw. von Acetylen auf rauchende Schwefelsäure und in geringer Menge bei Anwendung von gewöhnlicher Schwefelsäure (Berthelot, *A.* 154, 133; *C. r.* 63, 540; 127, 906; 128, 334; *A. ch.* [7] 17, 289; vgl. dagegen Schröter, *B.* 31, 2189; *A.* 303, 115, 132). — $(C_2H_2)_3(SO_4KH)_4$. Gibt beim Erhitzen mit Kali beträchtliche Mengen von Phenol.

Halogen-Substitutionsprodukte des Acetylens.

Chlor-äthin, Chlor-acetylen $C_2HCl = CH \vdots CCl$ (ist nach Nef, *A.* 298, 356, und Lawrie, *Am.* 36, 489, als Chlor-acetyliden $>C:CHCl$ aufzufassen). *B.* Durch Kochen von α.β-Dichloräthylen mit alkoh. Kali (Hofmann, Kirmreuther, *B.* 42, 4233). Durch Erwärmen von Trichloräthylen mit alkoh. Kali (Hofmann, Kirmreuther, *B.* 41, 316). Beim

Kochen von $\beta.\beta$-Dichloracrylsäure CCl_2:CH·CO_2H mit Baryt (WALLACH, A. 203, 88). Aus $CHCl_2$·CO·CO·CH:CHCl durch Natronlauge (ZINCKE, B. 23, 3783). — *Darst.* Man stellt aus $\alpha.\beta$-Dichloräthylen durch Schütteln mit alkalischer Quecksilbercyanidlösung Mercurichloracetylenid Hg(C⋮CCl)$_2$ (s. u.) her und erwärmt dasselbe mit alkalischer Cyankaliumlösung in einer Wasserstoffatmosphäre (H., K., B. 42, 4234). — Gas. Explodiert, wenn es nicht hinreichend mit Wasserstoff verdünnt ist, von selbst unter Kohlenstoffabscheidung (W.). Entzündet sich an der Luft und verbrennt bei mangelhaftem Luftzutritt unter Rußabscheidung; in Gegenwart von viel Luft erfolgt Explosion (W.; H., K., B. 42, 4236). In Wasser und Alkohol bedeutend löslich (H., K., B. 42, 4233, 4236). — Liefert mit Brom $CHBr_2$·CBr_2Cl (W.). Mit Quecksilberchlorid bildet sich Tris-chlorquecksilber-essigsäure $(ClHg)_3C$·CO_2H (H., K., B. 42, 4237). Erzeugt in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung und ammoniakalischer Silberlösung explosive Niederschläge (W.; H., K., B. 42, 4236). — Silber-chloracetylenid Ag·C⋮CCl. *B.* Beim Einleiten von Chloracetylen in ammoniakalische Silberlösung. Weißer Niederschlag; wird am Licht sehr schnell braun. Sehr explosiv (W.; H., K., B. 42, 4236). — Mercuri-chloracetylenid Hg(C⋮CCl)$_2$. *B.* s. oben bei Darst. von Chloracetylen. Tafeln von quadratischem Umriß (aus heißem Chloroform). Zeigt starke Doppelbrechung und Streifung längs der Kanten. F: 185°; verpufft bei 195° (H., K., B. 41, 316; 42, 4234). Entwickelt beim Erwärmen mit Cyankalium und Lauge Chloracetylen (H., K., B. 42, 4234). Mit Jod in Äther entsteht Chlortrijodäthylen (H., K., B. 42, 4235).

Dichlor-äthin, Dichlor-acetylen C_2Cl_2 = CCl⋮CCl. Nicht in reinem Zustande bekannt.

Als ein Umwandlungsprodukt des Dichloracetylens ist die folgende Verbindung zu betrachten:

Chlorsulfoform $C_2Cl_2S_2$ = $(CCl)_2S_2$. *B.* Beim Behandeln eines Gemisches von C_2Cl_6, C_2Cl_4 und wenig C_2Cl_2 mit alkoholischem Kaliumhydrosulfid; bei Abwesenheit von C_2Cl_2 entsteht der Körper nicht (HARTLEY, *Soc.* 5, 33; *Z.* 1867, 127). — Krystallisiert und sublimiert in feinen Nadeln. Schmilzt nicht unter 250° und sublimiert vor dem Schmelzen. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in $CHCl_3$, CS_2, CCl_4. — Beim Erhitzen mit mäßig starker Salpetersäure im Rohr auf 120—130° entstehen Schwefelsäure und Krystallschuppen ($C_2O_2Cl_2S$?).

Brom-äthin, Brom-acetylen C_2HBr = CH⋮CBr (ist nach NEF, A. 298, 356, und LAWRIE, *Am.* 36, 489, als Brom-acetyliden >C:CHBr aufzufassen). *B.* Im Gemisch mit Acetylen (REBOUL, A. 124, 268) aus CH_2Br·$CHBr_2$ (SAWITSCH, A. 119, 183), CH_2:CBr_2 (R., A. 125, 86; FONTAINE, A. 156, 261; NEF, A. 308, 325) oder CH_2Br·CBr_3 (REBOUL, A. 125, 86) und alkoh. Kali. Aus CBr_2:CHBr und alkoh. Kali (SSABANEJEW, DWORKOWITSCH, A. 216, 281; HOFMANN, KIRMREUTHER, B. 42, 4235), wobei intermediär C_2Br_2 entsteht (LAWRIE, *Am.* 36, 491). Durch HBr-Abspaltung aus CHBr:CHBr (Näheres s. bei Darst.) (SSABANEJEW, A. 216, 267, 279; Ж. 17, 175; B. 18 Ref., 374; H., K., B. 42, 4235). Beim Kochen von Mucobromsäure CHO·CBr:CBr·CO_2H mit Barytlauge (SCHMELZ, BEILSTEIN, A. *Spl.* 3, 280). — *Darst.* Man bringt ein Gemisch aus 19 g NaOH, gelöst in 20 ccm H_2O, und 60 g CHBr:CHBr in einen Kolben, aus welchem die Luft durch Stickstoff vertrieben und der vor Sonnenstrahlen geschützt ist, tröpfelt 70 ccm absol. Alkohol zu und erwärmt; das entstehende gasförmige Bromacetylen verdichtet man in Röhren, die durch Eis-Kochsalz abgekühlt und mit Stickstoff gefüllt sind (SSAB., Ж. 17, 175; B. 18 Ref., 374; N., A. 298, 357). Man stellt aus CHBr:CHBr durch Einw. von alkalischer Quecksilbercyanidlösung Mercuri-bromacetylenid (s. u.) her und erwärmt dasselbe mit alkalischer Cyankaliumlösung in einer Wasserstoffatmosphäre (H., K.). — Gas. Verflüssigt sich in einem Gemisch aus Kochsalz und Schnee (SSAB.). Wird bei gewöhnlicher Temp. unter drei Atmosphären Druck flüssig (R., A. 125, 84). Kp: ca. —2°. Riecht wie Phosphor; ist giftig. Etwas löslich in Wasser, verdünnter Salpetersäure (N., A. 298, 357). Dibromäthylen CH_2:CBr_2 löst bei 15° das 50—60fache Vol. (R., A. 125, 84). — Polymerisiert sich am Lichte, wobei sich größtenteils Produkte bilden, die sich beim Schmelzen zersetzen und schwer löslich sind; daneben entsteht etwas symm. Tribrombenzol $C_6H_3Br_3$ (SSAB., Ж. 17, 175; B. 18 Ref., 374). Entzündet sich an der Luft und brennt mit purpurfarbener, stark rußender Flamme (R., A. 125, 84) unter Bildung von HBr, CO und CO_2 (N., A. 298, 357). Die Lösungen phosphorescieren unter Auftreten von Ozongeruch Tage lang, indem durch den Luftsauerstoff langsame Oxydation eintritt (N., A. 298, 357); dieselbe wird durch Sonnenlicht beschleunigt (F., A. 156, 261). Vereinigt sich mit HBr zu CHBr:CHBr (GRAY, *Soc.* 71, 1029). Erzeugt in einer ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür einen Niederschlag von Acetylenkupfer (R., A. 125, 82). — Mercuri-bromacetylenid Hg(C⋮CBr)$_2$. *B.* s. oben bei Darst. von Bromacetylen. Rechteckige Platten aus Chloroform; schwärzt sich bei 153—155° und verpufft dann unter Feuererscheinung und starker Rußbildung; detoniert beim Reiben auf Ton. Ziemlich schwer löslich in Chloroform, Alkohol, Äther; un-

löslich in kaltem Wasser; mit Wasserdampf flüchtig. Siedende, verd. Chlorwasserstoffsäure oder heiße KCN-Lösung spaltet Monobromacetylen ab (H., K., *B.* 42, 4235).

Dibrom-äthin, Dibrom-acetylen C_2Br_2 = CBr⋮CBr (ist nach LAWRIE, *Am.* 36, 489, als Dibrom-acetyliden >C:CBr_2 aufzufassen). *B.* Durch Einw. von 1,5 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge auf 1 Mol.-Gew. Tribromäthylen (LEMOULT, *C. r.* 136, 1333; 137, 55; *Bl.* [3] 33, 194) während 2 Std. in der Kälte (LA., *Am.* 36, 491). — Flüssigkeit von sehr unangenehmem, an Isonitril erinnernden Geruch; ist stark giftig (LA.). Kp: etwa 76° (unter Wasser bestimmt). D: etwa 2. Unlöslich in Wasser, löslich in der Mehrzahl der organischen Lösungsmittel (LE.). — Zersetzt sich in der Hitze unter Explosion und Abscheidung von Kohle; entzündet sich an der Luft von selbst (LE.). Explodiert auch in einer Kohlensäure- oder Stickstoff-Atmosphäre in Gegenwart von Spuren von Sauerstoff (LA.). Reagiert mit feuchtem Sauerstoff unter Bildung von HBr, Oxalsäure und anderen Produkten (LE.). Bei Einw. von trocknem Sauerstoff in Gegenwart von absol. Alkohol entstehen hauptsächlich CBr_2:CBr_2 und CO (+ CO_2), daneben Oxalylbromid und Dibromessigsäureäthylester (LA.). Wird bei längerem Stehen in alkal. Lösung allmählich in C_2HBr umgewandelt (LA.). Verbindet sich mit Brom zu CBr_2:CBr_2 (LE.). Mit wäßr. Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) entsteht (zu Dibromessigsäure oxydierbares) CBr_2:CHI (LA.).

Dijod-äthin, Dijod-acetylen C_2I_2 = CI⋮CI (ist nach NEF, *A.* 298, 341, vgl. aber PERATONER, SPALLINO, *B.* 34, 2722, als Dijodacetyliden >C:CI_2 aufzufassen). *B.* Beim Schütteln von Acetylensilber mit einer ätherischen Jodlösung (BERENDT, *A.* 135, 258; BAEYER, *B.* 18, 2275). Aus Tetrajodäthylen durch Behandeln mit Natriumäthylat oder mit alkoholischem Kali (N., *A.* 298, 341). Aus Tetrajodäthylen durch Stehen im Sonnenlicht (N., *A.* 298, 341) oder durch Erhitzen in Lösung; dabei stellt sich ein Gleichgewicht $C_2I_4 \rightleftarrows C_2I_2 + I_2$ ein (SCHENCK, LITZENDORFF, *B.* 37, 3456). Aus Acetylendijodid CHI:CHI durch alkoholisches Kali in der Kälte, neben Acetylen (N., *A.* 298, 342). Aus der Jodpropiolsäure oder ihren Salzen durch Zersetzung (neben Acetylen und CO_2) (NEF, *A.* 308, 325; vgl. BAEYER, *B.* 18, 2274). — *Darst.* Man tropft unter Rühren und Eiskühlung in 300 ccm einer halbnormalen Kalilösung, durch die ein starker Acetylenstrom geleitet wird, eine Lösung von 32 g Jod und 35 g KI in 25 g Wasser ein, und zwar so, daß die Jodfarbe nie dauernd stehen bleibt (BILTZ, KÜPPERS, *B.* 37, 4415; vgl. auch BILTZ, *B.* 30, 1202; DE CHALMOT, *Am.* 19, 877). — Rhombische (JÄGER, *Z. Kr.* 45, 547), farblose Nadeln (aus Ligroin) (BI.). F: 78° (BAE.; BI.), 81° (N., *A.* 298, 344), 82° (DE CH.). Leicht löslich, außer in kaltem Ligroin (N., *A.* 298, 344). Riecht widerlich. Der Dampf greift die Schleimhäute heftig an (BE.). Sehr flüchtig; sublimiert beim Erwärmen auf dem Wasserbade ohne Rückstand (BI.). — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 80—100° unter gewaltiger Explosion in Jod und Kohlenstoff (N., *A.* 398, 347). Geht am Licht wie auch beim Erwärmen in Lösungsmitteln unter Kohlenstoffabspaltung in Tetrajodäthylen über (V. MEYER, PEMSEL, *B.* 29, 1411; BI., *B.* 30, 1206); Geschwindigkeit dieser Reaktion unter verschiedenen Bedingungen: SCH., L., *B.* 37, 3457. Bei Einw. von konzentrierter Schwefelsäure in alkoholischer Lösung entsteht fast quantitativ Tetrajodäthylen (BI.). Verbrennt, namentlich in neutralen Lösungen (dagegen nicht in alkoholisch-alkalischer Lösung), langsam an der Luft zu CO und Tetrajodäthylen (N., *A.* 298, 345). Wird durch Chlor in Hexachloräthan, durch mehrtägiges Stehen neben Brom in Hexabromäthan übergeführt (BI., *B.* 30, 1208). Brom in Chloroformlösung liefert hauptsächlich $C_2Br_2J_2$ (N., *A.* 298, 353). Mit Jod in CS_2 (MAQUENNE, TAINE, *C.* 1894 I, 220) oder in siedendem Toluol (BI., *B.* 30, 1205, 1206) entsteht Tetrajodäthylen. Bei der Einw. von rauchender Salpetersäure (NEF, *A.* 298, 346), N_2O_3, NO_2 oder N_2O_4 wird Trijodnitroäthylen gebildet (BI., *B.* 30, 1209; BI., KEDESDY, *B.* 33, 2190, 2195). Beim Erhitzen mit überschüssigem alkoholischem Alkali entsteht Jodessigester und Jodorthoessigester (N., *A.* 298, 349). Liefert mit überschüssiger ammoniakalischer Kupferchlorürlösung Cu_2I_2 und Acetylenkupfer (BAE.). Wirkt stark fäulniswidrig, ist giftig (MEBERT, *A. Pth.* 41, 114; LOEW, *Z. B.* 37, 222).

2. Kohlenwasserstoffe C_3H_4.

1. ***Propin, Methyl-acetylen, Allylen*** C_3H_4 = CH_3·C⋮CH. *B.* Aus Propylenbromid $C_3H_6Br_2$ (MARKOWNIKOW, *Bl.* 1861, 14, 90; *A.* 118, 332; LIEBERMANN, *A.* 135, 267), α- und β-Brompropylen C_3H_5Br (SAWITSCH, *C. r.* 52, 399; *A.* 119, 186; REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 477, 481; WISLICENUS, LANGBEIN, *A.* 248, 326), α- und β-Chlorpropylen (FRIEDEL, *A.* 134, 262; R., *A. ch.* [5] 14, 463; W., *A.* 248, 307) oder β.β-Dichlorpropan (FR.) und alkoholischem Kali bezw. Natriumäthylat. Aus 1.1.2.2-Tetrachlorpropan und Natrium (BORSCHE, FITTIG, *A.* 133, 119). Neben Propylen aus 2.3-Dichlorpropen-(1) sowie aus 1.2.2.3-Tetrachlorpropan durch Natrium (PFEFFER, FITTIG, *A.* 135, 366, 371). Bei 12-stündigem Erhitzen von 1.1-Dibrompropen-(1) oder viertägigem Erhitzen von 1.1-Dichlorpropen-(1) mit überschüssiger Kalilauge und absol. Alkohol auf 150° (VALENTIN, *B.* 28, 2664). Durch

Zers. des Einwirkungsproduktes von Natrium auf 1.1-Dichlorpropen-(1) mit Wasser (PINNER, *B.* 8, 898, 1562; vgl. *B.* 14, 1081). Durch Erhitzen von Allen mit Natrium in Äther auf 100° und Zers. des Reaktionsproduktes mit Alkohol und Wasser (GUSTAVSON, DEMJANOW, *J. pr.* [2] 38, 206). Durch Übergießen von Allylenmagnesium (erhalten durch Glühen von Magnesiumpulver in Acetondampf) mit Wasser (KEISER, *Am.* 18, 329). Beim Erhitzen von Mg im Acetylenstrom entsteht neben Magnesiumcarbid C_2Mg ein anderer magnesiumhaltiger Körper, welcher bei der Zers. mit Wasser Allylen liefert (NOVÁK, *B.* 42, 4209). Aus Brommethacrylsäure oder Isobrommethacrylsäure beim Kochen mit konz. Natronlauge, bei der trocknen Destillation der Calciumsalze sowie bei der Elektrolyse der Kaliumsalze (LOSSEN, *A.* 342, 171, 173, 182). Durch Elektrolyse von citraconsaurem und von mesaconsaurem Kalium (AARLAND, *J. pr.* [2] 7, 142). — Unangenehm riechendes Gas. Brennt mit heller, stark rußender Flamme (S.). Wird bei 3—4 Atm. Druck flüssig (MOLTSCHANOWSKI, Ж. 21, 32), durch starke Abkühlung fest (LESPIEAU, CHAVANNE, *C. r.* 140, 1035). F: —110°. Kp: —23,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Wasser (OPPENHEIM, *A.* 132, 125). 1 Vol. Äther löst bei 16° 30 Vol. und bei 1° 100 Vol. Allylen (LAGERMARK, Ж. 12, 288). Molekulare Verbrennungswärme bei konst. Druck: 467,550 Cal. (THOMSEN, *Thermochem. Untersuch.* 4, 75; *Ph. Ch.* 52, 346); 473,6 Cal. (BERTHELOT, MATIGNON, *Bl.* [3] 11, 739; *A. ch.* [6] 30, 560). Kritische Temperatur: L., CH., *C. r.* 140, 1036). — Verhalten bei Einw. der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* 126, 573. Wird von $KMnO_4$ in der Kälte zu Ameisen-, Oxal- und Malonsäure (BERTHELOT, *A. Spl.* 5, 97), von wäßriger Chromsäure zu Propionsäure oxydiert (BER., *A. Spl.* 8, 47). Liefert mit Brom ein Di- und ein Tetrabromid (O., *A.* 132, 125), mit Jod in KI-Lösung ein Dijodid (O., *A.* 132, 127; *Bl.* [2] 4, 434). Allylen verbindet sich in der Kälte langsam mit rauchender Chlorwasserstoffsäure zu $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CH_3$ und wenig $CH_3 \cdot CCl:CH_2$ (REBOUL, *C. r.* 76, 1270; *J.* 1872, 320; 1873, 321; *A. ch.* [5] 14, 458), rascher mit rauchender Bromwasserstoffsäure zu $CH_3 \cdot CBr_2 \cdot CH_3$ und wenig $CH_3 \cdot CBr:CH_2$ (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 465), mit HI zu $CH_3 \cdot CI_2 \cdot CH_3$ (OPPENHEIM, *Z.* 1865, 719; SEMENOW, *Z.* 1865, 725). Durch Einw. von unterbromiger Säure entsteht $CH_3 \cdot CO \cdot CHBr_2$ (WITTORF, *C.* 1900 II, 29). Läßt man auf Allylen in der Kälte konz. Schwefelsäure einwirken, so entsteht eine Schwefelsäureverbindung, die durch viel kaltes Wasser in Aceton und Schwefelsäure zersetzt wird, während sie bei der Destillation mit wenig Wasser Mesitylen liefert (SCHROHE, *B.* 8, 18, 367; MICHAEL, *J. pr.* [2] 60, 441). Gibt mit $HgCl_2$-Lösung Tris-chlormercuriaceton $C(HgCl)_3 \cdot CO \cdot CH_3$, mit Mercuriacetat-Lösung Acetatomercuri-mercuriaceton $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot Hg \cdot C(:Hg) \cdot CO \cdot CH_3$ (s. Syst. No. 279 bei Derivaten der Brenztraubensäure) (BILTZ, MUMM, *B.* 37, 4426); diese Hg-haltigen Produkte liefern bei der Zersetzung mit Säuren Aceton (KUTSCHEROW, *B.* 17, 13; vgl. *B.* 14, 1541). Fällt aus ammoniakalischer Kupferoxydul-Lösung die zeisiggelbe Kupfer-Verbindung (s. u.), aus ammoniakalischer Silber-Lösung die weiße Silber-Verbindung (s. u.) (S.). Durch Einw. auf HgO oder alkalische Lösungen von HgI_2 in KI oder $HgCl_2$ entsteht die Quecksilber-Verbindung $(C_3H_3)_2Hg$ (s. u.) (KUTSCHEROW, *B.* 17, 25). $C_2H_5 \cdot MgBr$ erzeugt $CH_3 \cdot C:C \cdot MgBr$ (s. u.) (JOZITSCH, *Bl.* [3] 32, 552). Beim Erhitzen von Allylen mit alkoholischem Kali auf 170° bis 180° entsteht Äthylisopropenyläther $C_2H_5O \cdot C_3H_5$ (FAWORSKI, *J. pr.* [2] 37, 532). — Über Trennung von Allylen und Acetylen vgl.: BERTHELOT, *A. ch.* [4] 9, 423; NOVÁK, *B.* 42, 4211.

Verbindungen mit Metallen. Allylennatrium C_3H_3Na. *B.* Man übergießt in einer Röhre Natrium mit Äther, leitet durch den im Kältegemisch abgekühlten Äther Allylen und läßt die zugeschmolzene Röhre acht Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen; beim Öffnen der Röhre entweicht Propan (LAGERMARK, Ж. 12, 288): $5C_3H_4 + 4Na = 4C_3H_3Na + C_3H_8$. — Farbloses Krystallpulver. Verharzt an der Luft, zuweilen unter Entzündung. Absorbiert heftig CO_2 und bildet tetrolsaures Natrium $C_4H_3O_2 \cdot Na$. — Allylenkupfer. Zeisiggelber Niederschlag. Verglimmt beim Erhitzen. Entwickelt mit HCl Allylen (S.). Löslich in einem Gemisch von NH_3 und NH_4Cl (daher absorbiert in HCl gelöstes und mit NH_3 übersättigtes Kupferchlorür Allylen im Gegensatz zu Acetylen, ohne einen Niederschlag zu bilden) (BERTHELOT, *A. ch.* [4] 9, 423). — Allylensilber C_3H_3Ag. Mikroskopische Nadeln. Nicht explosiv. Verpufft, ohne zu schmelzen, bei etwa 150°. Liefert beim Schütteln mit einer Jod-Jodkaliumlösung α-Jodallylen (LIEBERMANN, *A.* 135, 268). — Allylenmagnesiumbromid, Propinylmagnesiumbromid $CH_3 \cdot C:C \cdot MgBr$. *B.* Durch Einw. von $C_2H_5 \cdot MgBr$ auf Allylen in Äther (JOZITSCH, *Bl.* [3] 32, 552). Die Verbindung mit Äther krystallisiert aus Äther. Sie ist relativ schwer löslich in Äther. Mit CO_2 entsteht Tetrolsäure. — Allylenquecksilber $(C_3H_3)_2Hg$. *B.* Beim Schütteln von Allylen mit in Wasser aufgeschlämmtem Quecksilberoxyd; beim Einleiten von Allylen in eine mit Kali versetzte Lösung von HgJ_2 in KI oder in alkalische Sublimatlösung (KUTSCHEROW, *B.* 17, 25). — Feine, glänzende Nadeln (aus heißem Alkohol) mit Knoblauchgeruch. Explodiert nicht beim Erhitzen. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol. Löst sich in Salzsäure unter Entwicklung von Allylen. Gibt mit alkoholischer Subli-

matlösung einen krystallinischen Niederschlag, aus welchem Säuren Aceton abscheiden. — Verbindung von Allylen mit Quecksilberoxyd und Mercurisulfat $3C_3H_4 + 5HgO + HgSO_4 + 7H_2O$. *B.* Beim Durchleiten von Allylen durch eine Quecksilbersulfatlösung (K., *B.* 17, 17). Niederschlag. Schwer löslich in verdünnter Schwefelsäure, leicht in Salzsäure.

3-Chlor-propin-(1), γ-Chlor-allylen, Propargylchlorid $C_3H_3Cl = CH_2Cl\cdot C:CH$. *B.* Aus Propargylalkohol $CH:C\cdot CH_2\cdot OH$ und PCl_3 (HENRY, *B.* 8, 398). — Flüssig. Kp: 65°. D^5: 1,0454.

1-Brom-propin-(1), α-Brom-allylen $C_3H_3Br = CH_3.C:CBr$. Über ein polymeres α-Brom-allylen s. bei α.β-Dibromcrotonsäure.

3-Brom-propin-(1), γ-Brom-allylen, Propargylbromid $C_3H_3Br = CH_2Br\cdot C:CH$. *B.* Entsteht neben $C_3H_4Br_2$ aus Propargylalkohol $CH:C\cdot CH_2\cdot OH$ und PBr_3 (HENRY, *B.* 6, 728). — Flüssig. Kp: 88—90°. D^{11}: 1,59; D^{20}: 1,52. — Verbindet sich mit Brom zu $C_3H_3Br_3$ und $C_3H_3Br_5$ (HENRY, *B.* 7, 761).

1.3-Dibrom-propin-(1), α.γ-Dibrom-allylen $C_3H_2Br_2 = CH_2Br\cdot C:CBr$. *B.* Aus Tribrompropen $CH_2Br\cdot CBr:CHBr$ durch Einw. von KOH (LESPIEAU, *A. ch.* [7] 11, 269). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{10}: 52—55°; Kp_{30}: 73—74°. D^0: 2,137. — Ammoniakalisches Kupferchlorür gibt einen grauen Niederschlag.

1-Jod-propin-(1), α-Jod-allylen $C_3H_3I = CH_3\cdot C:CI$. *B.* Beim Schütteln von Allylensilber mit einer Lösung von Jod in Jodkalium (LIEBERMANN, *A.* 135, 270). Beim Kochen von 2.3-dijodcrotonsaurem Silber mit Wasser (BRUCK, *B.* 26, 845). — Farbloses, stark süß riechendes, nicht giftiges Öl. Siedet (vollkommen unzersetzt) bei 109—110° (korr.) (NEF, *A.* 308, 309). Kp_{757}: 110,2° (korr.) (NOVÁK, *B.* 42, 4212). D^{22}: 2,08 (NE.). — Entwickelt mit Zink und Salzsäure Allylen (L.). Addiert 1 Mol. Jod (L.; B.; NE.).

3-Jod-propin-(1), γ-Jod-allylen, Propargyljodid $C_3H_3I = CH_2I\cdot C:CH$. *B.* Aus Propargylbromid und NaI (HENRY, *B.* 17, 1132). Aus Propargylalkohol, Jod und Phosphor, neben viel $(CHI:CI\cdot CH_2\cdot O)_2P\cdot OH$ (HENRY, *Ann. scient. Brux.* 1878; *B.* 17, 1132). — Flüssig. Kp: 115°. D^0: 2,0177. — Verbindet sich mit Jod zu $C_3H_3I_3$. Mit Quecksilber entsteht $CH:C\cdot CH_2\cdot HgI$.

2. ***Propadien, Dimethylen-methan, Allen*** $C_3H_4 = CH_2:C:CH_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von 10 g $CH_2:CBr\cdot CH_2Br$ in ein im Wasserbade erhitztes Gemisch aus 20 g Zinkstaub und 25 g Alkohol (von 70%) (GUSTAVSON, DEMJANOW, *J. pr.* [2] 38, 202). Statt $CH_2:CBr\cdot CH_2Br$ verwendet man zweckmäßig $CH_2:CCl\cdot CH_2Cl$ (SMIRNOW, Ж. 35, 858; *C.* 1904 I, 576). In geringer Menge neben viel Allyl-äthyläther aus Allylhalogeniden und alkoh. Kali (VAUBEL, *B.* 24, 1685). Aus Brommethacrylsäure oder Isobrommethacrylsäure durch anhaltendes Kochen am Rückflußkühler (LOSSEN, *A.* 342, 166). Über Bildung von Allen durch Elektrolyse von itaconsaurem Kalium s.: AARLAND, *J. pr.* [2] 6, 265; BÉHAL, *A. ch.* [6] 16, 366; LOSSEN, *A.* 342, 186. — Gas, das mit rußender Flamme brennt (G., D.). F: —146°. Kp: —32° (LESPIEAU, CHAVANNE, *C. r.* 140, 1035). Kritische Temperatur: L., CH., *C. r.* 140, 1035. — Liefert mit Brom ein Tetrabromid (G., D.). Bei der Einw. von unterchloriger Säure entsteht symm.-Dichloraceton $CH_2Cl\cdot CO\cdot CH_2Cl$, Chloracetylcarbinol $CH_2Cl\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$, Chlorallylalkohol $CH_2:CHCl\cdot CH_2\cdot OH$ u. a. (SMIRNOW, *C.* 1904 I, 576). Die Lösung in konz. Schwefelsäure gibt bei der Destillation mit Wasser Aceton (G., D.). Allen gibt beim Einleiten in Sublimatlösung einen Niederschlag (G., D.) derselben Verbindung, welche aus Allylen und $HgCl_2$ entsteht und welche bei der Zers. durch Salzsäure Aceton liefert (LOSSEN, MORSCHÖCK, DORNO, *A.* 342, 187, vgl. BILTZ, MUMM, *B.* 37, 4426). Fällt nicht ammoniakalische Lösungen von Cu_2Cl_2 oder $AgNO_3$ (G., D.). Geht in absol. Äther beim Erhitzen mit Natrium auf 100° in Allylennatrium (S. 247) über (G., D.). Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 160—170° entsteht Äthylisopropenyläther $C_3H_5\cdot O\cdot C_2H_5$ (FAWORSKI, *J. pr.* [2] 44, 215).

3. Kohlenwasserstoffe C_4H_6.

1. ***Butin-(1), Äthyl-acetylen*** $C_4H_6 = CH_3\cdot CH_2\cdot C:CH$. *V.* Im Teeröle, erhalten durch Vergasen von rohem Phenol (ROSCOE, *A.* 232, 351). — *B.* Aus $C_2H_5\cdot CCl_2\cdot CH_3$ (aus Methyläthylketon und PCl_5) (BRUYLANTS, *B.* 8, 412) mit festem Kali (FAWORSKI, Ж. 17. 143). Aus $C_2H_5\cdot CBr:CH_2$ und alkoholischem Kali bei 100° (REBOUL, *C. r.* 113, 591). Durch Erhitzen von Butylenbromid mit trockner Kalilauge unter Zusatz von wenig Alkohol auf 180° (DUPONT, *C. r.* 148, 1522); über die nach vorstehendem Prinzip erfolgende Bildung geringer Mengen Äthylacetylens bei der Darstellung von Dimethylacetylen und über die

Trennung von diesem s. u. bei Dimethylacetylen. Beim Erhitzen von Dimethylacetylen mit Natrium (F., *J. pr.* [2] **37**, 430; vgl. *J. pr.* [2] **42**, 143) oder von Methylallen $CH_3 \cdot CH:C:CH_2$ in ätherischer Lösung mit Natrium (JOZITSCH, *C.* **1897** I, 1012) und Zers. der gebildeten Natrium-Verbindung mit Wasser. — Flüssig. F: —130° (D.). Kp: 18° (B.); Kp_{751}: 14—14,5° (R.); Kp: 18,5°. D^0: 0,668. n_D: 1,3962 (D.). — Die Cu-Verbindung wird durch $K_3Fe(CN)_6$ zu Octadiin $C_2H_5 \cdot C:C \cdot C:C \cdot C_2H_5$ oxydiert (D.). Bildet bei mäßiger Einw. von Brom ein Di- und ein Tetrabromid (B.; D.). Die Cu-Verbindung liefert bei der Einw. von Jod $C_2H_5 \cdot CI:CI_2$ (D.). Äthylacetylen gibt beim Einleiten in Sublimatlösung Trichlormercurimethyläthylketon $(ClHg)_3C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (s. Syst. No. 279 bei Derivaten der Propionylameisensäure), das bei der Zersetzung mit Salzsäure Methyläthylketon liefert (KUTSCHEROW, *B.* **17**, 24; BILTZ, MUMM, *B.* **37**, 4427). Erzeugt in ammoniakalischer Silberlösung einen weißen, in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen gelben Niederschlag (B.). Wandelt sich beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 170° in das isomere Dimethylacetylen um (F., *J. pr.* [2] **37**, 384). Äthylacetylen-Natrium (J.) oder Äthylacetylen-Magnesiumbromid (D.) wird beim Überleiten von CO_2 in Äthylacetylencarbonsäure übergeführt. Äthylacetylen-Magnesiumbromid gibt mit Chloräthylcarbonat den Äthylester der Äthylacetylencarbonsäure (D.); es liefert mit Benzaldehyd 1-Phenyl-pentin-(2)-ol-(1) $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C:C \cdot CH_2 \cdot CH_3$, mit Aceton 2-Methyl-hexin-(3)-ol-(2) $(CH_3)_2C(OH) \cdot C:C \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (D.).

2. ***Butin-(2), Dimethyl-acetylen, „Crotonylen"*** $C_4H_6 = CH_3 \cdot C:C \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-α.β-dimethyläthylen oder α.β-Dimethyläthylen-dibromid durch Erhitzen mit Natriumäthylat oder überschüssigem alkoh. Kali unter Druck (CAVENTOU, *A.* **127**, 348, ALMEDINGEN, *Ж.* **13**, 392; WISLICENUS, HÖLZ, *A.* **250**, 232; W., SCHMIDT, *A.* **313**, 209, 220, 221, 223); daneben entsteht, wenn zur Herstellung der genannten Ausgangsmaterialien von rohem, Äthyläthylen enthaltendem α.β-Dimethyl-äthylen ausgegangen wurde, Äthylacetylen (FAWORSKI, *J. pr.* [2] **42**, 147, 151). Zur Trennung versetzt man das Reaktionsgemisch mit Eiswasser, destilliert das gebildete Gasgemenge aus lauwarmem Wasserbade in auf —17° abgekühlte alkoh. $AgNO_3$-Lösung, welche mit Äthylacetylen einen Niederschlag bildet, während aus der vom Niederschlag abfiltrierten, mit Wasser versetzten alkoh. Lösung reines Dimethylacetylen abdestilliert werden kann (W., SCHM., *A.* **313**, 220). Beim Erwärmen wäßriger Lösungen der Alkalisalze der β-Bromangelicasäure (W., HENZE, *A.* **313**, 249). Beim Erhitzen von Äthylacetylen mit alkoholischem Kali auf 170° (F., *J. pr.* [2] **37**, 385). Aus Methylallen durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge während 9 Stdn. auf 170° (JOZITSCH, *C.* **1897** I, 1012). — Flüssigkeit. $Kp_{734,8}$: 27—28° (F., *J. pr.* [2] **42**, 143). — Liefert mit konz. Bromwasserstoffsäure niedrig siedendes α-Brom-α.β-dimethyläthylen (Kp: 83—84°) und 2.2-Dibrombutan (W., H.; W., SCHM.). Verbindet sich mit Brom zu $C_4H_6Br_2$ (Kp: 146—146,5°) und zu krystallisiertem $C_4H_6Br_4$ (F., *J. pr.* [2] **42**, 143; W., H.; W., SCHM.). Verbindet sich mit HClO zu 3.3-Dichlorbutanon-(2) (F., DESBOUT, *J. pr.* [2] **51**, 549). Liefert beim Erhitzen mit Natrium und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser Äthylacetylen (F., *J. pr.* [2] **37**, 430; vgl. *J. pr.* [2] **42**, 143). Wird durch Schütteln mit Schwefelsäure zu Hexamethylbenzol $C_{12}H_{18}$ polymerisiert (ALMEDINGEN). Fällt nicht ammoniakalische Kupferchlorür- und Silbernitrat-Lösungen (F., *J. pr.* [2] **37**, 384).

Ein mit Dimethylacetylen vielleicht identischer Kohlenwasserstoff C_4H_6 entsteht nach PFANNKUCH (*J. pr.* [2] **6**, 112) bei der Destillation von Bariumacetat mit Schwefel: $(CH_3 \cdot CO_2)_2Ba + S = CH_3 \cdot C_2 \cdot CH_3 + BaSO_4$. — Kp: 20°.

3. ***Butadien-(1.2), Methyl-allen*** $C_4H_6 = CH_3 \cdot CH:C:CH_2$. *B.* Beim Erwärmen von 1.2.2.3-Tetrachlor-butan $CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH_2Cl$ mit Alkohol und Zink-Kupfer (NORTON, NOYES, *Am.* **10**, 430). — Knoblauchartig riechende Flüssigkeit. Kp: 18—19° (N., N.) — Geht durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 170° in Dimethylacetylen, durch Erhitzen in ätherischer Lösung mit Natrium in die Natrium-Verbindung des Äthylacetylens über (JOZITSCH, *C.* **1897** I, 1012).

4. ***Butadien-(1.3), Divinyl, Vinyläthylen, Pyrrolylen, Erythren*** $C_4H_6 = CH_2:CH \cdot CH:CH_2$. *V.* Im komprimierten Leuchtgase (CAVENTOU, *B.* **6**, 70; ARMSTRONG, MILLER, *Soc.* **49**, 80; vgl. GRIMAUX, CLOËZ, *Bl.* [2] **48**, 31; BROCHET, *C. r.* **114**, 601). — *B.* Beim Leiten eines Gemenges von Acetylen und Äthylen durch ein dunkelrotglühendes Porzellanrohr (BERTHELOT, *A. ch.* [4] **9**, 466; PRUNIER, *Bl.* [2] **20**, 72; *A. ch.* [5] **17**, 17; vgl. GRIMAUX, CLOËZ, *Bl.* [2] **48**, 31 Anm.). Ferner aus Äthylen (NORTON, NOYES, *Am.* **8**, 362), Isobutylen (NOYES, *J.* **1888**, 806), sowie aus Paraffinen (Pentan, Hexan) (N., ANDREWS, *Am.* **8**, 4, 8) beim Durchleiten durch eine rotglühende Röhre. Entsteht wahrscheinlich in ge-

ringer Menge bei der langsamen Verbrennung von Isopentan und n-Hexan über glühendem Platin (v. STEPSKY, *M.* 23, 788, 796). Beim Durchleiten von Alkohol durch ein glühendes, mit pulverförmigem Aluminium gefülltes Glasrohr (IPATJEW, *J. pr.* [2] 67, 421). Beim Durchleiten der Dämpfe von Fuselöl durch eine rotglühende Röhre (CAVENTOU, *A.* 127, 93; THIELE, *A.* 308, 337). Bildet sich beim Kochen von Erythrit mit $2^1/_2$ Tln. konzentrierter Ameisensäure und Destillieren des Produktes (HENNINGER, *A. ch.* [6] 7, 211, 216). Beim Erhitzen von 1-Brom-buten-(2) mit Kaliumformiat (CHARON, *A. ch.* [7] 17, 234). Durch Reduktion von 1.2.3.4-Tetrabrom-butan mittels Zink (THIELE, *A.* 308, 339) oder Zink-Kupfer (A., M.) in Alkohol. Aus salzsaurem Tetramethylendiamin und $AgNO_2$ (DEMJANOW, Ж. 24, 348). Durch Einw. von KOH auf Jodmethyl-cyclopropan (DEMJANOW, *C.* 1903 II, 489). Beim Erhitzen von primärem Cyclobutylaminphosphat (WILLSTÄTTER, BRUCE, *B.* 40, 3987). In geringer Menge durch Erhitzen von 1.2-Dibrom-cyclobutan mit Chinolin (WILLSTÄTTER, v. SCHMÄDEL, *B.* 38, 1997). Durch Destillation einer konz. wäßr. Lösung von Cyclobutyl-trimethyl-ammoniumhydroxyd, neben anderen Produkten (WILLSTÄTTER, v. SCHMÄDEL, *B.* 38, 1993). Durch „HOFMANNschen Abbau" des Pyrrolidins mittels erschöpfender Methylierung (CIAMICIAN, MAGNAGHI, *G.* 15, 504; *B.* 18, 2081). — *Darst.* aus Amylalkohol: THIELE, *A.* 308, 337. — Kp_{712}: —5° bis —4° (Thermometer in der Flüssigkeit) (THIELE). — Gibt mit 2 Atomgew. Brom in stark gekühlter Chloroform-Lösung festes und flüssiges 1.4-Dibrom-buten-(2) (GRINER, *Bl.* [3] 9, 218; *C. r.* 117, 553; THIELE, *A.* 308, 334, 339; vgl. aber auch STRAUS, *B.* 42, 2872), mit mehr Brom zwei isomere 1.2.3.4-Tetrabrom-butane (vom F: 118—119° und 39°) (CIAMICIAN, MAGNAGHI, *B.* 19, 569; C., *B.* 20, 3061; C., M., *B.* 21, 1430). Fällt nicht ammoniakalische Kupferchlorürlösung (CAVENTOU, *A.* 127, 348).

1.1.2.3.4-Pentachlor-butadien-(1.3) (?) C_4HCl_5 = CHCl:CCl·CCl:CCl_2 (?). Zur Konstitution vgl. ZINCKE, KÜSTER, *A.* 296, 143. *B.* Man kocht die Säure CCl_2:CCl·CCl:CCl·CO_2H mit Wasser und destilliert dann im Dampfstrom (ZINCKE, KÜSTER, *B.* 26, 2113). — Öl. Kp_{75-80}: 125°. Sehr beständig.

Perchlormesol C_4Cl_6, wahrscheinlich **Hexachlor-butadien-(1.3)** CCl_2:CCl·CCl:CCl_2. *B.* Tritt häufig bei der erschöpfenden Chlorierung auf, so von sekundärem Hexyljodid, Önanthol, Önanthylsäure (KRAFFT, *B.* 10, 803), von hochmolekularen Kohlenwasserstoffen (HARTMANN, *B.* 24, 1011), von Trichlordioxypicolin $C_6H_4O_2NCl_3$ (HOFFMANN, *B.* 22, 1269). — Krystallisiert aus Alkohol in dünnen Prismen; F: 39°; siedet größtenteils unzersetzt bei 283—284° (bei 733 mm) (K.; HA.). Krystalle (aus Äther); F: 32°; siedet unter geringer Zersetzung bei 268—269° (Ho.).

1-Brom-butadien-(1.3) C_4H_5Br = CH_2:CH·CH:CHBr. *B.* Aus festem 1.4-Dibrom-buten-(2) und pulverförmigem Kali bei 75° (WILLSTÄTTER, BRUCE, *B.* 40, 3994). — Leicht bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit von starkem vinylbromidähnlichem Geruch. Kp: 92—94° (korr.). D_4^0: 1,416. Mischbar mit Äther, Alkohol und Petroläther. — Verwandelt sich beim Aufbewahren in eine dunkelbraune konsistente Masse. Gibt mit Brom 1.1.2.3.4-Pentabrom-butan.

4. Kohlenwasserstoffe C_5H_8.

1. ***Pentin-(1), Propyl-acetylen*** C_5H_8 = CH_3·CH_2·CH_2·C:CH. *B.* Aus C_3H_7·CCl_2·CH_3 (Produkt der Einw. von PCl_5 auf Methylpropylketon C_3H_7·CO·CH_3) und alkoholischem Kali bei 120° (FRIEDEL, *Z.* 1869, 124). Beim Erhitzen von Methyläthylacetylen (FAWORSKI, Ж. 19, 554; *J. pr.* [2] 37, 418) oder symm. Dimethylallen (KUKURITSCHKIN, *C.* 1904 I, 577) mit Natrium auf 100° und Zers. des gebildeten Natriumpropylacetylens durch Wasser. — Kp: 48—49° (FR.; FA., *J. pr.* [2] 37, 387). — Fällt ammoniakalische Silberlösung weiß und Kupferchlorürlösung gelb (FR.). Wandelt sich durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 170° in Methyläthylacetylen um (FA., *J. pr.* [2] 37, 387).

2. ***Pentin-(2), Methyl-äthyl-acetylen*** C_5H_8 = CH_3·CH_2·C:C·CH_3. *B.* Aus dem (im Fuselölamylen enthaltenen) Penten-(2) durch folgeweise Behandlung mit Brom und mit alkoholischem Kali (ELTEKOW, *B.* 10, 1905, 2058). Durch Erhitzen von Propylacetylen, von C_3H_7·CCl_2·CH_3 oder von C_2H_5·CCl_2·C_2H_5 mit alkoholischem Kali auf 170° (FAWORSKI, *J. pr.* [2] 37, 387). Aus symm. Dimethylallen CH_3·CH:C:CH·CH_3 durch alkoh. Kali (KUKURITSCHKIN, *C.* 1904 I, 577). — Flüssig. Kp: 55,5—56° (FA., *J. pr.* [2] 37, 387). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Essigsäure und Propionsäure (E., *B.* 10, 2058; FA., *J. pr.* [2] 37, 388). Beim Behandeln mit verd. Schwefelsäure wird Methylpropylketon gebildet (FA., *J. pr.* [2] 37, 388). HClO erzeugt 3.3-Dichlor-pentanon-(2) und 2.2-Dichlor-butanal (FA., *J. pr.* [2] 51, 534). Wandelt sich beim Erhitzen mit Natrium

auf 100° in Propylacetylen-Natrium um (FA., ℋ. 19, 554; *J. pr.* [2] 37, 418). Fällt nicht ammoniakalische Silberoxyd- und Kupferoxydul-Lösungen (E., *B.* 10, 1905; FA., *J. pr.* [2] 37, 387).

3. ***Pentadien-(1.3), a-Methyl-divinyl, Piperylen*** $C_5H_8 = CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH:CH_2$. Zur Konstitution vgl. THIELE, *A.* 319, 226. *V.* Im kondensierten Ölgas (ARMSTRONG, MILLER, *Soc.* 49, 83; vgl. THIELE, *A.* 319, 228). In den Destillationsprodukten der Bogheadkohle (BROCHET, *C. r.* 114, 602; *Bl.* [3] 7, 567). — *B.* Durch Abbau des Piperidins mittels erschöpfender Methylierung (HOFMANN, *B.* 14, 664); dabei findet Verschiebung einer Doppelbindung statt (T.). In geringer Menge, neben Divinylmethan $CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ und anderen Produkten, durch Erhitzen von Pentamethylendiaminnitrit (DEMJANOW, DOJARENKO, *B.* 40, 2590; vgl. DE., ℋ. 25, 667; *B.* 27 Ref., 197). Aus 2.4-Dibrompentan durch Abspaltung von Bromwasserstoff mittels Chinolins (WOSNESENSKI, *C.* 1904 II, 183). Durch Einw. von $KHSO_4$ auf Penten-(2)-ol-(4) (REIF, *B.* 41, 2744). — Flüssig. Kp: 42° (H.). D_0^1: 0,6952 (Wo.); D^0: 0,7037; D_4^{25}: 0,6794. n_D^{25}: 1,4206 (R.). — Zerfällt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ glatt in Ameisensäure und Essigsäure (A., M.; T.). Liefert mit Brom zwei stereoisomere Tetrabromide (MAGNANINI, *G.* 16, 390). Fällt nicht ammoniakalische Silberoxyd- oder Kupferoxydul-Lösung (H.).

4. ***Pentadien-(1.4), Divinyl-methan*** $C_5H_8 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Neben anderen Produkten durch Erhitzen von Pentamethylendiaminnitrit (DEMJANOW, ℋ. 25, 667; *B.* 27 Ref., 197; vgl. THIELE, *A.* 319, 228; DE., DOJARENKO, *B.* 40, 2590). Aus 1.5-Dijod-pentan durch alkoh. Kali (DE., Do.). — Nur in Form des Tetrabromids (1.2.4.5-Tetrabrom-pentan, S. 132—133) isoliert.

2.4-Dichlor-pentadien-(1.4) (?) $C_5H_6Cl_2 = CH_2:CCl \cdot CH_2 \cdot CCl:CH_2$ (?). *B.* Beim allmählichen Eintragen von 4 Tln. PCl_5 in 1 Tl. Acetylaceton bei 100° (COMBES, *A. ch.* [6] 12, 221). — Flüssig. Kp: 145°. Zersetzt sich nach einigen Tagen am Lichte. — Alkoholisches Kali erzeugt den Äther $C_5H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$.

5. ***Pentadien-(2.3), symm. Dimethyl-allen*** $C_5H_8 = CH_3 \cdot CH:C:CH \cdot CH_3$. *B.* Man behandelt Trichloramylalkohol $CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ mit PCl_3 und reduziert das entstehende Tetrachlorpentan $CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$ mit Zinkstaub in 80%igem Alkohol (KUKURITSCHKIN, *C.* 1904 I, 577). — Kp: 49—51°. D_0^0: 0,7217; D_0^{20}: 0,7024. — Reagiert nicht mit ammoniakal. Kupferchlorürlösung oder alkoh. Silbernitratlösung. Läßt sich durch Na und CO_2 in Propylacetylencarbonsäure $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C:C \cdot CO_2H$ überführen. Mit alkoh. Kali entsteht Methyläthylacetylen $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C:C \cdot CH_3$.

6. ***2-Methyl-butin-(3), Isopropyl-acetylen*** $C_5H_8 = (CH_3)_2CH \cdot C:CH$. *B.* Aus Isovaleraldehyd durch Behandeln mit PCl_5 und Zerlegen des gebildeten Chlorids $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CHCl_2$ mit Kali (BRUYLANTS, *B.* 8, 413). Man erhitzt $(CH_3)_2CH \cdot CH:CHBr$ mit Kalilösung im Rohr (BR., *B.* 8, 407). Aus Isopropyläthylenbromid $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ und alkoholischem Kali (ELTEKOW, ℋ. 9, 222, 224; *B.* 10, 707, 1905; FLAVITZKI, KRYLOW, ℋ. 10, 342; *B.* 10, 1102). Beim Erhitzen von β-Dichlorisopentan $(CH_3)_2CH \cdot CCl_2 \cdot CH_3$ (aus Methylisopropylketon und PCl_5) mit alkoholischem Kali auf 130° (BÉHAL, *A. ch.* [6] 15, 286). Beim Erhitzen von asymm. Dimethylallen $(CH_3)_2C:C:CH_2$ mit Natrium im Rohr auf 100° und Zers. des gebildeten Natrium-isopropylacetylens mit Wasser (FAWORSKI, ℋ. 19, 558; *B.* 21 Ref., 178; *J. pr.* [2] 37, 423). — Flüssig. Kp: 28—29° bei 751 mm. Spez. Gew.: 0,6854 bei 0° (FL., K., *B.* 11, 1939). — Wird von Chromsäuregemisch im Rohr zu Aceton, Essigsäure und Isobuttersäure oxydiert (FL., K., *B.* 10, 2240). Geht beim Schütteln mit Schwefelsäure (spez. Gew.: 1,65) in Methylisopropylketon über (FL., K., *B.* 10, 2240; 11, 1940). Wird beim Erhitzen mit $CdCl_2$ oder $ZnCl_2$ auf 150° quantitativ in Isopropylmethylketon übergeführt (KUTSCHEROW, *B.* 42, 2761). Wandelt sich beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 150° in asymm. Dimethylallen $(CH_3)_2C:C:CH_2$ um (FAWORSKI, *J. pr.* [2] 37, 392). Fällt die ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür gelb und von Silbernitrat weiß (B.). — Na-Verbindung. Täfelchen. Liefert mit Wasser Isopropylacetylen, mit CO_2 Isopropylacetylencarbonsäure (E., *B.* 10, 707; FA., *J. pr.* [2] 37, 426). — $Cu \cdot C_5H_7 + H_2O$. Gelber Niederschlag (B., *B.* 8, 408). — $Ag \cdot C_5H_7$. Prismen (aus Alkohol und Äther). Löst sich etwas in ammoniakalischer Silberlösung und in absol. Alkohol (FL., K., *B.* 11, 1939; vgl. B., *B.* 8, 408).

4-Jod-2-methyl-butin-(3), Jod-isopropylacetylen $C_5H_7I = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot C:CI$. *B.* Aus Isopropylacetylensilber und einer Lösung von Jod in KI (BRUYLANTS, *B.* 8, 408; ELTEKOW, ℋ. 9, 225; *B.* 10, 707). — Flüssig. Kp: 140° (E.). — Gibt beim Erhitzen mit Natriumalkoholat wieder Isopropylacetylen (E.).

7. ***2-Methyl-butadien-(1.3), β-Methyl-divinyl, Hemiterpen, Isopren*** $C_5H_8 = CH_2:CH \cdot C(CH_3):CH_2$. Zur Konstitution vgl.: EULER, *B.* **30**, 1990; *J. pr.* [2] **57**, 131; IPATJEW, WITTORF, *J. pr.* [2] **55**, 1; I., *J. pr.* [2] **55**, 4; **59**, 522. — *B.* Durch trockne Destillation von Kautschuk oder Guttapercha (vgl.: WILLIAMS, *J.* **1860**, 495; BOUCHARDAT, *Bl.* [2] **24**, 108; WALLACH, *A.* **227**, 295); das Isopren aus Kautschuk enthält etwas Trimethyläthylen beigemischt (I., W., *J. pr.* [2] **55**, 2). Entsteht in kleiner Menge beim Durchleiten von Terpentinöl durch ein rotglühendes Eisenrohr (TILDEN, *J.* **1882**, 406; *Soc.* **45**, 413; vgl. HLASIWETZ, HINTERBERGER, *Z.* **1868**, 380); das Rohisopren aus Terpentinöl enthält etwa 50 % Isopren, die andere Hälfte besteht zum größten Teil aus Trimethyläthylen (MOKIJEWSKI, *Ch. Z.* **19**, 2254; *C.* **1899** I, 589). Isopren bildet sich aus Isoprendibromid $C_5H_8Br_2$ durch Behandeln mit Zinkstaub und Alkohol (M., *C.* **1899** I, 590). Beim allmählichen Eintröpfeln von 2.4-Dibrom-2-methyl-butan $(CH_3)_2CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ in auf dem Wasserbade erwärmte alkoh. Kalilauge (I., *J. pr.* [2] **55**, 5). Durch Destillation des Jodmethylats $C_7H_{15}N \cdot CH_3I$ des Amins $C_7H_{15}N$, welches aus β-Methyl-N-dimethylpyrrolidiniumjodid durch Destillation mit Kali entsteht, mit festem Kali (EU., *B.* **30**, 1990; *J. pr.* [2] **57**, 131). Durch Kochen von α.α-Dimethyl-β-brom-butyrolacton $\overline{CH_2 \cdot CHBr \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot O}$ mit 3—4 Tln. Chinolin (unter Umlagerung) (BLAISE, COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 992). — *Darst.* aus Terpentinöl: M., *C.* **1899** I, 589. — Kp: 32—33° (korr.) (I., *J. pr.* [2] **55**, 6); Kp: 33,5°. D_0^0: 0,6989; D_4^{19}: 0,6794 (M., *C.* **1899** I, 590). Brechungsvermögen: GLADSTONE, *Soc.* **49**, 619, 623. Viscosität: THORPE, RODGER, *Transact. Royal Soc.* *A* **185**, 461; vgl. BRILLOUIN, *A. ch.* [8] **18**, 204. Ausdehnung: TH., JONES, *Soc.* **63**, 278. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **67**, 259. — Sehr unbeständig, kondensiert sich selbst beim Aufbewahren in zugeschmolzenen Röhren (M., *C.* **1899** I, 590). Liefert bei längerer Aufbewahrung (T., *B.* **25** Ref., 644), in zugeschmolzenen Röhren unter der Einw. des Lichts (WA., *A.* **238**, 88), bei der Einw. von bei 0° gesättigter Salzsäure (neben anderen Produkten) (B., *C. r.* **89**, 1118; T., *J.* **1882**, 406; *Soc.* **45**, 415) eine kautschukähnliche Masse. Beim Erhitzen in mit CO_2 gefüllten Röhren auf 280—290° entsteht neben anderen Produkten Dipenten (B., *C. r.* **80**, 1446; *Bl.* [2] **24**, 112; T., *J.* **1882**, 405; *Soc.* **45**, 414; WA., *A.* **227**, 295, 302; vgl. HARRIES, *B.* **35**, 3260, 3265). Lagert sich beim Erhitzen mit schwacher alkoh. Chlorwasserstoffsäure in asymm. Dimethylallen um (GADZIACKI, *J.* **1889**, 707). Oxydiert sich rasch an der Luft, wobei Explosionen eintreten können (WI.; HL., HI.; T., *J.* **1882**, 406; *Soc.* **45**, 413; M., *C.* **1899** I, 589). Isopren liefert bei der Oxydation mit verdünnter Chromsäurelösung CO_2, Ameisensäure und Essigsäure; mit Salpetersäure entsteht viel Oxalsäure (T., *J.* **1882**, 406; *Soc.* **45**, 415). Durch Anlagerung von 1 Mol. HCl (G., *J.* **1887**, 700; KONDAKOW, *C.* **1890** I, 311) bezw. HBr (M., *C.* **1900** II, 331) entsteht $CH_2:CH \cdot C(Halg.)(CH_3)_2$. Liefert mit 2 Mol. HBr (in Eisessig) $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CBr(CH_3)_2$ (I., WI.). Mit HClO entsteht die Verbindung $C_5H_{10}O_2Cl_2$ (F: 82°) (M., *Ch. Z.* **19**, 2254; *C.* **1899** I, 589). Isopren bewirkt in ammoniakalischen Lösungen von Ag_2O und Cu_2O keine Niederschläge (T., *J.* **1882**, 406; *Soc.* **45**, 413).

8. ***2-Methyl-butadien-(2.3), asymm. Dimethyl-allen*** $C_5H_8 = (CH_3)_2C:C:CH_2$. *B.* Durch Erhitzen von $(CH_3)_2CBr \cdot CHBr \cdot CH_3$ oder $(CH_3)_2C:CBr \cdot CH_3$ mit alkoh. Kali (ELTEKOW, *B.* **10**, 2059; ALBITZKY, Ж. **19**, 365; *C.* **1887**, 1248; FAWORSKI, *J. pr.* [2] **37**, 392; IPATJEW, Ж. **27**, 362; *B.* **29** Ref., 91; *J. pr.* [2] **53**, 272). Beim Erhitzen von Isopropylacetylen mit alkoh. Kali auf 150° (F., *J. pr.* [2] **37**, 392). Aus Isopren durch Erhitzen mit schwacher alkoh. Chlorwasserstoffsäure (GADZIACKI, *J.* **1889**, 707). Beim Erhitzen von Isoamylalkohol mit $SnSO_4$ (ODDO, *G.* **31** I, 331). — Flüssig. Kp: 40,5—41,5°. D_0^0: 0,7135; D_4^{20}: 0,6940. Molek. Brechungsvermögen: (A.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Essigsäure und Aceton (A.). Mit 1 Mol. HBr wird $(CH_3)_2CBr \cdot CH:CH_2$ gebildet (MOKIJEWSKI, *C.* **1900** II, 331); mit 2 Mol. HBr in Eisessig entsteht $(CH_3)_2CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ (I., *J. pr.* [2] **53**, 149). Analoge Produkte erzeugt HCl (KONDAKOW, *C.* **1890** I, 311; Ж. **24**, 513; *B.* **26** Ref., 96). Bei der Anlagerung von ClOH bilden sich $(CH_3)_2C(OH) \cdot CO \cdot CH_2Cl$ (Hauptprodukt), $(CH_3)_2 \cdot CCl \cdot CO \cdot CH_2Cl$ und $(CH_3)_2C(OH) \cdot CCl_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (SMIRNOW, *C.* **1905** I. 344). Beim Erhitzen mit Natrium entsteht Isopropylacetylen-Natrium (F., *J. pr.* [2] **37**, 423). Fällt nicht ammoniakalische Lösungen von Kupferchlorür oder Silbernitrat (F., *J. pr.* [2] **37**, 392).

9. ***Valerylen*** C_5H_8 ***aus Fuselöl-Amylen*** (Gemisch isomerer Kohlenwasserstoffe C_5H_8). Durch Überführung von Fuselölamylen in das Dibromid $C_5H_{10}Br_2$ und Behandlung des letzteren mit alkoh. Kalilauge stellte REBOUL (*A.* **131**, 238) ein „Valerylen" C_5H_8 dar, das für viele spätere Versuche als Ausgangsmaterial gedient hat. Wie das Fuselöl-Amylen (S. 214) C_5H_{10} ist auch dieses Fuselöl-Valerylen C_5H_8 als ein Gemisch isomerer Kohlenwasserstoffe anzusehen, und auch die daraus gewonnenen Umwandlungsprodukte dürften keine chemi-

schen Individuen gewesen sein. Im folgenden wird hauptsächlich ein Literaturnachweis für die das Fuselöl-Valerylen betreffenden Untersuchungen gegeben.

Vorhandensein von Pentin-(2) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C \vdots C \cdot CH_3$ und von Isopropylacetylen $(CH_3)_2CH \cdot C \vdots CH$ im Fuselöl-Valerylen: ELTEKOW, *B.* **10**, 1904, 2057. — Kp_{745}: 44—46° (REBOUL, *A.* **131**, 238); Kp: 41—42° (BUFF, *A. Spl.* **4**, 147). D^{17}: 0,6874 (B., *A. Spl.* **4**, 149). Refraktion und Dispersion: BRÜHL, *A.* **200**, 183. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 393. — Polymerisation durch Erhitzen auf 250—260°: BOUCHARDAT, *Bl.* [2] **33**, 24; durch Einw. von konz. Schwefelsäure: R., *A.* **143**, 372. Einw. von Brom: R., *A.* **131**, 240; **132**, 119; **135**, 372. Einw. von HCl, HBr und HI: R., *A.* **132**, 119; *Z.* **1867**, 173. Bildung eines Ketons $C_5H_{10}O$ beim Erwärmen von Valerylen mit $HgBr_2$ und etwas Wasser: KUTSCHEROW, *B.* **14**, 1541.

5. Kohlenwasserstoffe C_6H_{10}.

1. ***Hexin-(1), n-Butyl-acetylen*** $C_6H_{10} = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \vdots CH$. *B.* Neben Bromhexylen bei Einw. von alkoholischer Kalilauge auf Hexylenbromid (aus Mannit-Hexylen) (WELT, *B.* **30**, 1494). Beim Erhitzen von α-Methyl-β-propylacetylen mit Natrium im Rohr auf 150—160° entsteht Butylacetylen-Natrium (FAWORSKI, Ж. **19**, 563; *J. pr.* [2] **37**, 428). — Kp: 68—70° (F.). Kp: 70,5—72° (W.).

2. ***Hexin-(2), „Hexoylen", Methyl-propyl-acetylen*** $C_6H_{10} = CH_3 \cdot C \vdots C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus $C_6H_{11}Br$ [dargestellt aus (Mannit-) Hexylenbromid und Kali] und alkoholischem Kali bei 160—170° (HECHT, *B.* **11**, 1050; WELT, *B.* **30**, 1494). — Kp: 83° bis 84° (FAWORSKI, Ж. **19**, 562; *J. pr.* [2] **37**, 428). Spez. Gew.: 0,7494 bei 0°, 0,7377 bei 13°/0° (H.). — Verändert sich beim Aufbewahren. Verbindet sich heftig mit Brom zu $C_6H_{10}Br_2$, während ein Tetrabromid $C_6H_{10}Br_4$ nur langsam entsteht (H.). Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2, Essigsäure und Normalbuttersäure oxydiert (H.). Bei der Einw. von H_2SO_4 entsteht ein Gemisch von Hexanon-(2) (ca. 56%) und Hexanon-(3) (ca. 44%) (MICHAEL, *B.* **39**, 2143). Beim Erhitzen mit Natrium entsteht Butylacetylen-Natrium (F.).

3. ***Hexadien-(1.3)*** $C_6H_{10} = C_2H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Behandeln von 4-Chlorhexen-(1) mit alkoholischem Kali (FOURNIER, *Bl.* [3] **15**, 402). — Kp: 72—74°. D^{12}: 0,714.

4. ***Hexadien-(1.4), Allylpropenyl*** $C_6H_{10} = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Diallylhydrojodid $C_6H_{11}I$ mit höchst konz. alkoholischem Kali entsteht ein Gemisch von stereoisomeren Allylpropenylen und Dipropenyl (GRINER, *A. ch.* [6] **26**, 332). — Die Hauptfraktion des Gemisches geht zwischen 64° und 66° über.

5. ***Hexadien-(1.5), Diallyl*** $C_6H_{10} = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Allyljodid und Natrium (BERTHELOT, LUCA, *A.* **100**, 361). Aus $CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot HgI$ (Syst. No. 443) bei der trocknen Destillation (LINNEMANN, *A.* **140**, 180; SOROKIN, *J. pr.* [2] **23**, 5) oder bei der Einw. von Cyankaliumlösung (OPPENHEIM, *B.* **4**, 672). — *Darst.* Man tröpfelt 5 Tle. Allyljodid auf 6 Tle. einer aus 1 Tl. Natrium und 4 Tle. Zinn bestehenden Zinn-Natrium-Legierung, die man in einer mit Rückflußkühler versehenen Kupferflasche auf etwa 110° erhitzt; nach beendigter Zugabe des Jodids erwärmt man noch eine halbe Stunde auf 100° und destilliert dann das Diallyl ab (GRINER, *A. ch.* [6] **26**, 324; vgl. WURTZ, *A. ch.* [4] **3**, 129).

Rettigartig riechende Flüssigkeit. Kp_{744}: 57,8° (EIJKMAN, *C.* **1907** II, 1210). Kp_{760}: 59,5° (korr.) (ZANDER, *A.* **214**, 148). $Kp_{760,3}$: 59,3° (R. SCHIFF, *A.* **220**, 90). $D_4^{11,6}$: 0,6983; $D_4^{59,3}$: 0,6503 (SCHIFF). $D^{15,6}$: 0,6872 (EIJKMAN, *C.* **1907** II, 1210). D_4^{20}: 0,6880 (BRÜHL, *A.* **200**, 184). $D_0^{20,7}$: 0,7074 (ZANDER). — n_α^{20}: 1,39812; n_D^{20}: 1,40102; n_γ^{20}: 1,41385 (BRÜHL). $n_\alpha^{15,6}$: 1,39780 (EIJKMAN). Molekularrefraktion: BRÜHL, *A.* **200**, 213; *B.* **27**, 1066; EIJKMAN, *B.* **25**, 3072. Dispersion: EIJKMAN, *C.* **1907** II, 1210. — Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: R. SCHIFF, *A.* **223**, 66. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 436. Viscosität: THORPE, RODGER, *Transact. Royal Soc. A* **185**, 463; vgl. BRILLOUIN, *A. ch.* [8] **18**, 204. — Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 932,82 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 343). Ausdehnungskoeffizient: ZANDER, *A.* **214**, 148. Kritische Temperatur: 234,4° (PAWLEWSKY, *B.* **16**, 2634). — Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **67**, 258. Molekulare magnetische Empfindlichkeit: PASCAL, *Bl.* [4] **5**, 1069.

Gibt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch CO_2 und Essigsäure (SOROKIN, *J. pr.* [2] **23**, 7). Bei der Oxydation durch verdünnte Salpetersäure entsteht Bernsteinsäure (MERLING, *A.* **264**, 344). Wird von $KMnO_4$ (2,57 g $KMnO_4$ auf 1 g Diallyl) in neutraler

Lösung unter Bildung zweier Hexantetrole $C_6H_{10}(OH)_4$ oxydiert (WAGNER, *B.* **21**, 3343). Wird mehr $KMnO_4$ angewandt (12 g auf 1 g Diallyl), so entstehen Bernsteinsäure, Oxalsäure, Essigsäure und CO_2 (SOROKIN, *J. pr.* [2] **23**, 12). Mit angesäuertem Kaliumpermanganat werden Bernsteinsäure, Essigsäure und CO_2 gebildet (SOROKIN, *J. pr.* [2] **23**, 13). Ozon in Chloroform erzeugt ein Diozonid $C_6H_{10}O_6$ (HARRIES, TÜRK, *A.* **343**, 360). Diallyl wird von konz. Schwefelsäure heftig angegriffen. Läßt man auf mit dem gleichen Volumen Paraffinöl (Kp: 55—60°) verdünntes Diallyl konz. Schwefelsäure einwirken, so erhält man Hexylenoxyd $C_6H_{12}O$ (Kp: 93°) (s. Syst. No. 2362), sowie Polymere des Diallyls (JEKYLL, *Z.* **1871**, 36). Daneben entsteht, wenn man Diallyl zu eisgekühlter Schwefelsäure gibt, eine Säure $C_6H_{12}O_4S$, die mit Alkalien und Erdalkalien im Wasser sehr leicht lösliche Salze liefert und beim Kochen mit Wasser nicht in Hexylenoxyd übergeht (BÉHAL, *A. ch.* [6] **16**, 203). Beim Eintragen von NO_2 in eine durch Kochsalz und Eis gekühlte ätherische Lösung von Diallyl entsteht eine krystallisierte Verbindung $C_6H_{10}O_8N_4$ (HENRY, *B.* **2**, 279). Mit Stickstoffperoxyd entsteht ein flüssiges Produkt, das mit Sn + HCl das Diamin $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot NH_2$ liefert (SSIDORENKO, *C.* **1904** II, 1024). Diallyl wandelt sich beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 170° in isomere Kohlenwasserstoffe um (FAWORSKI, *J. pr.* [2] **44**, 216). Bei der Einw. auf eine äther. Diazomethan-Lösung entsteht eine alkalische ölige Verbindung vom Kp_{28}: 70—80° (AZARELLO, *R. A. L.* [5] **14** II, 286; *G.* **36** I, 620).

Diallyl-diozonid $C_6H_{10}O_6$. *B.* Aus Diallyl und Ozon in Chloroform unter Kühlung (HARRIES, TÜRK, *A.* **343**, 360). — Sehr explosiver Sirup. Liefert mit siedendem Wasser Bernsteinsäure und Succindialdehyd.

5-Chlor-hexadien-(1.5), Chlordiallyl $C_6H_9Cl = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CCl:CH_2$ (vielleicht gemischt mit $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH:CCl\cdot CH_3$). *B.* Entsteht, neben $C_6H_{10}Cl_2$, bei der Einw. von PCl_5 auf Allylaceton $CH_3\cdot CO\cdot CH_2(C_3H_5)$ (HENRY, *C. r.* **87**, 171). Aus dem Dichlorhexylen $CH_3\cdot CCl_2\cdot CH_2\cdot C_3H_5$ und alkoholischem Kali (HENRY, *Ann. scientif. Brux.* **1878**). — Flüssig. Kp: 120°. Spez. Gew.: 0,9197 bei 18,2°. Wird von Schwefelsäure zersetzt. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 100° in Diallylen C_6H_8 über.

3.4-Dibrom-hexadien-(1.5) $C_6H_8Br_2 = CH_2:CH\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Eintragen von 1 Tl. Divinylglykol $CH_2:CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH:CH_2$ in 4 Tle. PBr_3 bei 0° (GRINER, *A. ch.* [6] **26**, 381). — Monokline (JÄGER, *Soc.* **93**, 521; *Z. Kr.* **45**, 540) Prismen (aus Äther und Petroläther); D^{18}: 2,131 (J.). F: 84,5—85° (G.), 86,5—87° (J.). — Liefert mit alkoholischem Kali die Verbindung $CH_2:CH\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH:CH_2$ (G.).

1.1.2.5.6.6-Hexajod-hexadien-(1.5) $C_6H_4I_6 = CI_2:CI\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CI:CI_2$. *B.* Aus Dipropargylkupfer und überschüssigem Jod (LESPIEAU, VAVON, *C. r.* **148**, 1332). — Krystalle (aus CS_2). F: 155—156°.

6. ***Hexadien-(2.4), Dipropenyl*** $C_6H_{10} = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CH_3$. *B.* Bei Einw. von alkoholischer Kalilauge auf 2.5-Dibrom-hexan (SCHRAMM, *B.* **30**, 638; vgl. GRINER, *A. ch.* [6] **26**, 338). Durch Destillieren von 2.5-Dibrom-hexan mit Chinolin; Ausbeute: 70 bis 75% der Theorie (DUDEN, LEMME, *B.* **35**, 1338). Aus Hexen-(2)-ol-(4) durch $KHSO_4$ (REIF, *B.* **41**, 2744). — Leicht bewegliches, dem Diallyl ähnlich riechendes Öl. Kp: 87° bis 89° (SCH.; D., L.). D_4^{20}: 0,7727; n_D^{20}: 1,4450 (D., L.). Kp: 80—82°; D^0: 0,72656; D_4^{21}: 0,7177; n_D^{21}: 1,4463 (R.). Kp_{752}: 77—78°; $D_4^{12,5}$: 0,72732; $n_D^{12,5}$: 1,45591. Mol. Refraktion und Dispersion: BRÜHL, *B.* **41**, 3713. Gibt mit 1 Mol.-Gew. Brom in CS_2 2.5-Dibrom-hexen-(3) (D., L.); mit 2 Mol.-Gew. Brom in Chloroform entsteht 2.3.4.5-Tetrabromhexan (Sch.).

2.3.4.5-Tetrabrom-hexadien-(2.4), Dimethyldiacetylen-tetrabromid $C_6H_6Br_4 = CH_3\cdot CBr:CBr\cdot CBr:CBr\cdot CH_3$. *B.* Aus Dimethyldiacetylen und Brom, beide gelöst in viel CS_2, bei —15° (GRINER, *A. ch.* [6] **26**, 358). — Krystalle (aus Benzol). F: 48°. Leicht löslich in Alkohol usw. — Durch alkoholisches Kali, Natriumamalgam oder Zinkkupfer wird Dimethyldiacethylen regeneriert.

7. ***Normale Kohlenwasserstoffe*** C_6H_{10} ***und Halogenderivate von normalen Kohlenwasserstoffen*** C_6H_{10} ***mit unbestimmter Art bezw. Stellung der Wasserstofflücken.***

Isodiallyl C_6H_{10}. *B.* Entsteht neben Diallyl beim Erhitzen der Verbindung $CH_2:CH\cdot[CH_2]_4\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ oder der Verbindung $CH_2:CH\cdot[CH_2]_2\cdot CH(CH_3)\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ (MERLING, *A.* **264**, 345). — Flüssig. Kp: 80—83°. D^{15}: 0,727 (M.); D_4^{11}: 0,7413 (EIJKMAN, *B.* **25**, 3072). Molekularrefraktion: EIJKMAN. — Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch entstehen CO_2 und Essigsäure (M.).

Kohlenwasserstoff C_6H_{10} aus Petroleumhexen (vielleicht Gemisch von Isomeren). *B.* Aus Hexylenbromid und alkoholischem Kali bei 140—160°; das Hexylen war aus Petroleumhexan dargestellt (CAVENTOU, *A.* 135, 126). — Kp: 80—85° (C.); 76—80° (REBOUL, TRUCHOT, *A.* 144, 246). Spez. Gew.: 0,71 bei 13° (R., T.). — Verbindet sich mit Brom zu öligem $C_6H_{10}Br_2$ und $C_6H_{10}Br_4$ (R., T.).

Tetrabromid des Dipropargyls $C_6H_6Br_4$. Zähe Flüssigkeit. Nicht unzersetzt flüchtig. Spez. Gew.: 2,4640 bei 9° (HENRY, *B.* 6, 959). Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

Tetrajodid des Dipropargyls $C_6H_6I_4$. *B.* Durch Vermischen von Dipropargyl mit einer Lösung von Jod in KI (HENRY, *B.* 14, 399). — Quadratische Prismen (aus CS_2). F: 113°. Wenig löslich in Alkohol und Äther, leichter in CS_2. — Wird von alkoholischem Kali total zersetzt. Verbindet sich nicht mit Brom.

Dibromderivat $C_6H_8Br_2$ aus Diallyltetrabromid. *B.* Diallyltetrabromid $C_6H_{10}Br_4$ wird mit festem Ätzkali destilliert (HENRY, *J. pr.* [2] 8, 57). — Flüssig. Kp: 210°. Spez. Gew.: 1,6560 bei 18°. — Gibt mit Ätzkali erst C_6H_7Br und dann Dipropargyl C_6H_6. Verbindet sich mit Brom zu einem bei 76—77° schmelzenden Hexabromhexan.

8. ***2-Methyl-pentin-(3), Methyl-isopropyl-acetylen*** $C_6H_{10} = (CH_3)_2CH \cdot C:C \cdot CH_3$. *B.* Bei 16-stündigem Erhitzen auf 175° von je 80 g des aus 102 g Methylisobutylketon und 230 g PCl_5 erhaltenen Produktes mit konz. alkoholischer Kalilauge (IPATJEW, Ж. 27, 404). — Kp: 71—72,5°. D°: 0,7321. — Verbindet sich mit HBr zu $C_6H_{11}Br$.

9. ***2-Methyl-pentadien-(1.3)*** (?) $C_6H_{10} = CH_2:C(CH_3) \cdot CH:CH \cdot CH_3$ (?). *B.* Durch Destillieren von 2.4-Diamino-2-methyl-pentan-Phosphat (HARRIES, ADAMIANTZ, *B.* 34, 302). — Flüssig. Kp_{779}: 75—77°. D^{16}: 0,71761.

10. ***2-Methyl-pentadien-(2.3), Trimethyl-allen*** $C_6H_{10} = (CH_3)_2C:C:CH \cdot CH_3$. *B.* Bei 12-stündigem Erhitzen auf 150° von 165 g $(CH_3)_2CBr \cdot CHBr \cdot C_2H_5$ mit starker alkoh. Kalilauge (IPATJEW, Ж. 27, 371, 396). Bei der Destillation des Hydrochlorids der durch Reduktion von Mesityloxim mit Natrium (und absolutem Alkohol) erhaltenen Base $C_6H_{13}N$ (KERP, *A.* 290, 152). — Flüssig. Kp: 71—73°; D°: 0,73033; $D^{16,1}$: 0,71482 (IP.). Kp: 77—78° (K.). Verbindet sich mit HBr zu $(CH_3)_2CBr \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_3$. Mit Brom (+ CS_2) unter Kühlung entsteht die Verbindung $C_6H_{10}Br_4$.

Mit obigem Kohlenwasserstoff scheint ein bei 76—79° siedender Kohlenwasserstoff C_6H_{10} identisch zu sein, den GEY (*Bl.* [4] 3, 379) bei der Einw. von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid auf 2-Methyl-penten-(3)-ol-(2) erhielt.

11. ***2-Methyl-pentadien-(2.4)*** $C_6H_{10} = (CH_3)_2C:CH \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus dem Jodid $(CH_3)_2C:CH \cdot CH[N(CH_3)_3I] \cdot CH_3$(?) oder dem Jodid $(CH_3)_2C[N(CH_3)_3I] \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ oder dem Jodid $(CH_3)_2C[N(CH_3)_2(C_2H_5)I] \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ durch Behandlung mit Ag_2O und nachfolgende Destillation der erhaltenen Ammoniumbasen (KOHN, *A.* 351, 149; K., MORGENSTERN, *M.* 28, 492, 533; K., SCHLEGL, *M.* 28, 525). — Ligroinartig riechende Flüssigkeit mit bläulicher Fluorescenz. Kp: 74—75° (K.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (K., M., *M.* 28, 492). — Verfärbt sich allmählich an der Luft (K., M., *M.* 28, 492). Gibt mit alkal. $KMnO_4$ Aceton, Essigsäure und Ameisensäure, mit HNO_3 Oxalsäure (K., M., *M.* 28, 493). Addiert in CCl_4 unter Kühlung 2 At.-Gew. Brom (K., M., *M.* 28, 492).

12. ***2-Methyl-pentadien-(2.x)*** C_6H_{10}.

4-Chlorderivat $C_6H_9Cl = (CH_3)_2C:C:CCl \cdot CH_3$ oder $(CH_3)_2C:CH \cdot CCl:CH_2$. *B.* Durch Destillation von 4.4-Dichlor-penten-(2) über Kali, Baryt oder Kalk (BAEYER, *A.* 140, 298). — Kp: 130°.

13. ***2-Methyl-pentadien-(4.x)*** $C_6H_{10} = CH_2:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ oder $(CH_3)_2C:CH \cdot CH:CH_2$. (Unbestimmt, ob identisch mit dem Kohlenwasserstoff C_6H_{10} sub No. 11.) *B.* Man läßt auf Dimethylallylcarbinol PCl_5 oder HCl-Gas einwirken und behandelt das erhaltene Chlorid mit alkoh. Kalilauge (M. u. A. SAIZEW, *A.* 185, 156; LJUBARSKI, *C.* 1900 II, 29; *J. pr.* [2] 62, 567). — Flüssig. Kp: 80° (M. u. A. S.); Kp: 73—76° (L.). D_0^0: 0,71427; D_4^0: 0,71415 (L.). Besitzt schwachen Petroleumgeruch und violettblaue Fluorescenz (L.). — Liefert mit Brom ein öliges Tetrabromid $C_6H_{10}Br_4$ (M. u. A. S.).

14. ***3-Methyl-pentadien-(1.2), α-Methyl-α-äthyl-allen*** $C_6H_{10} = (C_2H_5)(CH_3)C:C:CH_2$. *B.* Das Einwirkungsprodukt von PCl_5 auf α-Methyl-α-äthyl-aceton wird mit alkoholischem Alkali bei 150—160° behandelt (IPATJEW, *J. pr.* [2] 59, 531). — Flüssig. Kp: 70—71°. D_0^0: 0,7310.

15. *3-Methylen-penten-(1), β-Äthyl-divinyl* $C_6H_{10} = CH_2:C(C_2H_5)\cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Einw. von alkoholischem Kali auf 1.3-Dibrom-3-methyl-pentan (neben gem.-Methyl-äthylallyl-äthyl-äther) (IPATJEW, *J. pr.* [2] **59**, 533). — Kp: 72—74°.

16. *2.2-Dimethyl-butin-(3), γ.γ.γ-Trimethyl-allylen, tert.-Butyl-acetylen* $C_6H_{10} = (CH_3)_3C\cdot C:CH$. *B.* Durch Einw. von alkohol. Kali auf $(CH_3)_3C\cdot CCl_2\cdot CH_3$ bei 140° (FAWORSKI, *J. pr.* [2] **37**, 393; DELACRE, *Bl.* [3] **35**, 344). Entsteht bisweilen beim Erhitzen von $(CH_3)_3C\cdot CBr_2\cdot CH_3$ mit festem Kali auf 150—200° als Nebenprodukt (D., *C.* **1906** II. 497). — Flüssig. Kp: 38—39° (F.). — Wird durch Erhitzen mit alkoh. Kali auf 170° nicht verändert (F.).

17. *2.3-Dimethyl-butadien-(1.3), Diisopropenyl* $C_6H_{10} = CH_2:C(CH_3)\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Aus Tetramethyläthylendichlorid durch alkoh. Kali bei 130—140° (KONDAKOW, *J. pr.* [2] **62**, 170). Beim Kochen von Pinakon mit verd. Schwefelsäure, neben Pinakolin (COUTURIER, *A. ch.* [6] **26**, 485; KONDAKOW, *J. pr.* [2] **62**, 172). Aus Dimethylisopropenylcarbinol bei $^1/_2$-stündigem Erhitzen mit 0,1 $^0/_0$iger Salzsäure auf 100° (MARIUZA, *Ж.* **21**, 435) oder bei $^1/_2$-stündigem Kochen mit der achtfachen Menge 20 $^0/_0$iger Schwefelsäure (COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 972). Man setzt 2 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid mit 1 Mol.-Gew. Methacrylsäureäthylester in Gegenwart von Äther um, zerlegt mit verd. Schwefelsäure und destilliert das (säurehaltige) Reaktionsprodukt (BLAISE, COURTOT, *C. r.* **140**, 371). Durch Einw. von 2—3 Mol.-Gew. Alkalicarbonat auf α.α.β-Trimethyl-β.γ-dibrom-buttersäure, neben etwas Dimethylisopropenylcarbinol und Pinakolin (COURTOT). Durch Einw. von Pyridin in Äther auf α.α.β-Trimethyl-β.γ-dibrom-buttersäure und Destillation des Reaktionsproduktes (COURTOT). — Flüssig. Kp_{760}: 69,5° (COUTURIER); Kp_{772}: 69,5—70° (KONDAKOW). D^0: 0,7565 (COUTURIER); D_4^0: 0,7446; D_{20}^{20}: 0,7273 (KONDAKOW); D^{15}: 0,73074 (COURTOT). n_D^{20}: 1,437717 (KONDAKOW); n_α^{15}: 1,4379; n_D^{15}: 1,4421; n_γ^{15}: 1,4622 (COURTOT). — Polymerisiert sich bei längerem Aufbewahren im zerstreuten Tageslicht (KONDAKOW, *J. pr.* [2] **64**, 109), sowie beim Erwärmen für sich oder bei längerem Stehen in Gegenwart von $CaCl_2$ (COUTURIER). Liefert bei der Oxydation mittels $KMnO_4$ Ameisen- und Essigsäure neben etwas Pinakolin (COURTOT). Beim Erhitzen mit Wasser und etwas H_2SO_4 auf 100° entsteht Pinakolin (COUTURIER). Bildet mit Brom bei 0° hauptsächlich ein Tetrabromid $C_6H_{10}Br_4$; bei —17° entsteht in Petroläther ein Dibromid $C_6H_{10}Br_2$ (KONDAKOW). Verbindet sich direkt mit 2 Mol. NO_2 (COUTURIER).

Nitrosat des Diisopropenyls $C_6H_{10}O_4N_2$. *B.* Aus $CH_2:C(CH_3)\cdot C(CH_3):CH_2$, gelöst in stark abgekühltem Äther, und NO_2 (COUTURIER, *A. ch.* [6] **26**, 493). — Lange Nadeln (aus CS_2). F: 72—73°.

6. Kohlenwasserstoffe C_7H_{12}.

1. *Heptin-(1), n-Amyl-acetylen, Pentyl-acetylen, „Önanthyliden"* $C_7H_{12} = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot C:CH$. *B.* Aus Önanthylidenchlorid $C_7H_{14}Cl_2$ und alkoholischem Kali bei 150° (LIMPRICHT, *A.* **103**, 84; RUBIEN, *A.* **142**, 294; vgl. ferner BÉHAL, *A. ch.* [6] **15**, 270, 427; WELT, *B.* **30**, 1496). Neben Bromheptylen bei Einw. von alkoholischer Kalilauge auf 1.2-Dibromheptan (WELT, *B.* **30**, 1495). Durch Erhitzen der n-Amylpropiolsäure auf etwa 190° (MOUREU, *A. ch.* [8] **7**, 541). — Flüssig. Kp: 99° (M.). $D_4^{12,4}$: 0,7384 (M.). $n_\alpha^{12,4}$: 1,4111; $n_D^{12,4}$: 1,41356; $n_\gamma^{12,4}$: 1,42387 (M.). Molekularrefraktion und -dispersion: MOUREU, *C. r.* **141**, 894; *Bl.* [3] **35**, 38; *A. ch.* [8] **7**, 542. — Pentylacetylen wird von überschüssigem Wasserstoff in Gegenwart von reduziertem Nickel bei 170° zu n-Heptan unter gleichzeitiger Bildung geringer Mengen höherer Grenzkohlenwasserstoffe reduziert (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **135**, 88). In Gegenwart von reduziertem Kupfer entsteht unter den gleichen Bedingungen ein Gemisch von α-Hepten und den Kohlenwasserstoffen $C_{14}H_{28}$ und $C_{21}H_{42}$ neben gewissen Mengen n-Heptan (S., S.). Bei 3-stdg. Erhitzen mit 6 Tln. Wasser auf 325° (DESGREZ, *A. ch.* [7] **3**, 228) oder bei der Einw. von wäßr. Schwefelsäure (1 Vol. Monohydrat auf 1 Vol. Wasser) (B., *A. ch.* [6] **15**, 270) entsteht Heptanon-(2). Dieselbe Verbindung wird erhalten, wenn man Pentylacetylen mit Eisessig auf 280° erhitzt und das Reaktionsprodukt mit Wasser zerlegt (BÉHAL, DESGREZ, *C. r.* **114**, 1075). Pentylacetylen gibt mit Brom im Sonnenlicht eine flüssige Verbindung $C_7H_{10}Br_4$ (R.). Pentylacetylen wandelt sich durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 150° in symm. Methylbutylacetylen um (B., *A. ch.* [6] **15**, 427). Fügt man zu Pentylacetylen-Natrium unter Äther Polyoxymethylen, so entsteht Octin-(2)-ol-(1) neben einem Alkohol $C_{16}H_{28}O$ (?) (s. Syst. No. 28) (MOUREU, DESMOTS, *C. r.* **132**, 1223; *Bl.* [3] **27**, 361). Mit Chloral bildet die Natriumverbindung Trichlornonin-(3)-ol-(2) (M., D., *Bl.* [3] **27**, 369), mit Ameisensäureester Octin-(2)-al-(1) (M., DELANGE, *Bl.* [3] **27**, 375). Reaktion der Natriumverbindung mit Essigester und dessen Homologen: M., DEL., *Bl.* [3] **27**, 378. Kohlendioxyd vereinigt

sich mit der Natriumverbindung zum Natriumsalz der Pentyl-propiolsäure (M., DEL., Bl. [3] 29, 649, 655; M., D. R. P. 132802; C. 1902 II, 169). Pentylacetylen setzt sich mit Äthylmagnesiumbromid in absolutem Äther unter Bildung von Äthan und einer Magnesiumverbindung um, die mit Wasser das Pentylacetylen zurückliefert und mit Aceton den Alkohol $CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot C\vdots C\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$ gibt (JOZITSCH, Bl. [3] 28, 922). Pentylacetylen gibt mit ammoniakalischer Silberlösung eine weiße und mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung eine gelbe Fällung (BRUYLANTS, B. 8, 409). — Verbindung $C_7H_{11}Ag + AgNO_3$. B. Aus Pentylacetylen und $AgNO_3$ in Alkohol (BÉHAL, A. ch. [6] 15, 424). Mikroskopische Prismen. Verpufft beim Erhitzen. Etwas löslich in kochendem Alkohol, kaum in NH_3.

2. ***Heptin-(2), Methyl-n-butyl-acetylen*** $C_7H_{12} = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\vdots C\cdot CH_3$. B. Bei 36-stündigem Erhitzen von n-Pentylacetylen $C_5H_{11}\cdot C\vdots CH$ mit alkoholischem Kali auf 140—150° (BÉHAL, A. ch. [6] 15, 427). — Flüssig. Kp: 111—113° bei 750,4 mm; spez. Gew.: 0,7632 bei 0° (B.). — Beim Erhitzen mit 5 Tln. Wasser auf 325° entstehen Heptanon-(2) und Heptanon-(3) (DESGREZ, A. ch. [7] 3, 234). Gibt beim Erhitzen mit Eisessig auf 280° ein Reaktionsprodukt, das bei der Zerlegung mit Wasser Heptanon-(2) liefert (BÉHAL, DESGREZ, C. r. 114, 1076). Gibt weder mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung, noch mit ammoniakalischer Silberlösung, noch mit alkoh. Silbernitratlösung Niederschläge; verbindet sich aber mit Quecksilberchlorid (B.).

3. ***Heptin-(3), Äthyl-n-propyl-acetylen*** $C_7H_{12} = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\vdots C\cdot C_2H_5$. B. Aus 4.4-Dichlorheptan und alkoholischem Kali bei 130—150° (BÉHAL, A. ch. [6] 15, 415). — Flüssig. Kp: 105—106°; spez. Gew.: 0,760 bei 0° (B.). — Gibt bei der Einw. von Schwefelsäure Butyron (B.). Verbindet sich mit HClO zu einem Dichlorheptanon (FAWORSKI, J. pr. [2] 51, 558). Wird durch ammoniakalische Kupferchlorürlösung nicht gefällt. Mit $HgCl_2$ entsteht ein weißer Niederschlag, der beim Lösen in verd. Chlorwasserstoffsäure unter Bildung von Butyron zerlegt wird (B.).

4. ***Heptadien-(1.6)*** $C_7H_{12} = CH_2:CH\cdot[CH_2]_3\cdot CH:CH_2$.

4-Chlor-heptadien-(1.6), Diallylcarbinchlorid $C_7H_{11}Cl = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. B. Aus Diallylcarbinol $(C_3H_5)_2CH\cdot OH$ und PCl_5 (M. SAIZEW, A. 185, 141). — Terpentinartig riechende Flüssigkeit. Siedet unter Zersetzung bei 144°. — Zerfällt bei der Einw. von alkoholischem Kali in HCl und einen Kohlenwasserstoff C_7H_{10}.

5. ***Heptadien-(2.4)*** $C_7H_{12} = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_3$. B. Aus Hepten-(2)-ol-(4) durch $KHSO_4$ (REIF, B. 41, 2744). — Flüssig. Kp: 104—106°. D^0: 0,75099; $D_4^{21,5}$: 0,7327. $n_D^{21,5}$: 1,4486. — Liefert ein Tetrabromid $C_7H_{12}Br_4$. Gibt weder mit wäßrigem, noch mit alkoholischem $HgCl_2$ Fällungen.

6. ***2-Methyl-hexadien-(1.5), Allyl-isopropenyl-methan*** $C_7H_{12} = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH_2$. B. Aus Dimethylbutenylcarbinol $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$ beim Kochen mit $KHSO_4$ (PERKIN, PICKLES, Soc. 87, 658). — Öl von unangenehmem Geruch. Kp: 92°. — Addiert 4 At.-Gew. Brom. Absorbiert Sauerstoff aus der Luft.

Nitrosochlorid $C_7H_{12}ONCl$. Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 75—76° (PERKIN, PICKLES, Soc. 87, 658).

7. ***2-Methyl-hexadien-(2.4)*** $C_7H_{12} = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH:C(CH_3)_2$. B. Aus 2-Methyl-hexen-(4)-ol-(3) durch $KHSO_4$ (REIF, B. 41, 2745). — Flüssigkeit von knoblauchartigem Geruch. Kp: 97—99°. D^0: 0,7387; $D_4^{21,5}$: 0,7192. $n_D^{21,5}$: 1,4266.

8. ***3-Methyl-hexadien-(3.4)*** (?) $C_7H_{12} = CH_3\cdot CH:C:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$ (?). B. Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf 3-Methyl-hexen-(4)-ol-(3) (GREY, Bl. [4] 3, 380). — Flüssigkeit von petrolätherähnlichem Geruch. Kp: 107—109°. Fällt wäßr. $HgCl_2$-Lösung.

9. ***3-Äthyl-pentadien-(1.2), a.a-Diäthyl-allen*** $C_7H_{12} = (C_2H_5)_2C:C:CH_2$. B. Das Einwirkungsprodukt von PCl_5 auf Diäthylaceton wird mit alkoholischem Alkali bei 150° bis 160° 16 Stunden erhitzt (IPATJEW, J. pr. [2] 59, 526). — Flüssig. Kp: 96—98°. D_0^0: 0,7475. — Gibt keine Niederschläge mit ammoniakalischer Kupferchlorür- oder Silbernitrat-Lösung, ebenso nicht mit alkoholischer Silbernitratlösung. Durch Einw. von HBr (in 45%iger Essigsäure) entsteht $(C_2H_5)_2CBr\cdot CH_2\cdot CH_2Br$ und die Verbindung $(C_2H_5)_2C:CH\cdot CH_2Br$.

10. ***2.4-Dimethyl-pentadien-(1.3)*** $C_7H_{12} = CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot C(CH_3):CH_2$. B. Man setzt Mesityloxyd mit Methylmagnesiumbromid oder -jodid in Äther um, zersetzt mit

säurehaltigem Wasser und destilliert das Reaktionsprodukt unter vermindertem Druck (Grignard, *C. r.* **130**, 1324; *C.* **1901** II, 624). Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf β.β-Dimethylacrylsäureäthylester $(CH_3)_2C:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ in Gegenwart von Äther bei einer 0° nicht übersteigenden Temperatur und Zers. des Reaktionsproduktes mit Wasser (Blaise, Courtot, *C. r.* **140**, 372; C., *Bl.* [3] **35**, 984). Bei der Destillation von 2.4-Dimethyl-penten-(2)-ol-(4), am besten über Natrium (v. Fellenberg, *B.* **37**, 3579). — Kp_{750}: 92° bis 93° (G.). D^0: 0,7595; D^{17}_4: 0,7490 (G., *C.* **1901** II, 624). n^{17}_D: 1,44684 (G., *C.* **1901** II, 624). — Liefert ein unbeständiges Tetrabromid (G., *C.* **1901** II, 624). Bei der Einw. von 80%iger Schwefelsäure entsteht ein Dimeres $C_{14}H_{24}$ (s. S. 265) (G., *C.* **1901** II, 624).

11. ***2.4-Dimethyl-pentadien-(2.3), Tetramethyl-allen*** $C_7H_{12} = (CH_3)_2C:C:C(CH_3)_2$. *B.* Aus $(CH_3)_2CH\cdot CCl_2\cdot CH(CH_3)_2$ und alkoholischem Kali (Henry, *B.* **8**, 400). — Kp: 70°.

7. Kohlenwasserstoffe C_8H_{14}.

1. ***Octin-(1), n-Hexyl-acetylen, „Capryliden"*** $C_8H_{14} = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot C:CH$. *B.* Man führt Methylhexylketon durch PCl_5 in $C_8H_{16}Cl_2$ über, verwandelt dieses durch Kochen mit alkoh. Kalilauge in $C_8H_{15}Cl$ und erhitzt dieses mit fester Kalilauge auf 150°; man fraktioniert das Produkt, fällt den bei 130—140° siedenden Anteil mit ammoniakalischer Cu_2Cl_2-Lösung und zerlegt das Cu-Salz durch verd. Chlorwasserstoffsäure (Béhal, *Bl.* [2] **47**, 33; *A. ch.* [6] **15**, 274, 429). Bei 8-stdg. Kochen von 50 g Methylamylacetylen mit 2 g Natrium (Desgrez, *A. ch.* [7] **3**, 229). Durch Erhitzen der Hexylpropiolsäure bei 200° (Moureu, *A. ch.* [8] **7**, 542). — Flüssig. $Kp_{768,4}$: 131—132° (B., *A. ch.* [6] **15**, 429). Siedet unter normalem Druck bei 124—125° (M., *A. ch.* [8] **7**, 542). D^0: 0,7701 (B., *A. ch.* [6] **15**, 429). $D^{12,5}_4$: 0,7530 (M., *A. ch.* [8] **7**, 542). $n^{12,5}_\alpha$: 1,4183; $n^{12,5}_D$: 1,42075; $n^{12,5}_\gamma$: 1,4300 (M., *A. ch.* [8] **7**, 542). Molekularrefraktion und -dispersion: Moureu, *C. r.* **141**, 894; *Bl.* [3] **35**, 38; *A. ch.* [8] **7**, 542. — Beim Erhitzen mit Wasser auf 320° (Desgrez, *A. ch.* [7] **3**, 229) oder durch Behandlung mit H_2SO_4 (B., *A. ch.* [6] **15**, 429) entsteht Octanon-(2). Wird durch alkoh. Kalilauge bei 140—150° teilweise in Octin-(2) verwandelt (Béhal, *A. ch.* [6] **15**, 430). Liefert Niederschläge mit Cu_2Cl_2 und mit $AgNO_3$ (B., *Bl.* [2] **47**, 35).

2. ***Octin-(2), Methyl-n-pentyl-acetylen*** $C_8H_{14} = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot C:C\cdot CH_3$. *B.* Man führt Methylhexylcarbinol durch Einw. von $ZnCl_2$ in Octylen über, verwandelt dieses in $C_8H_{16}Br_2$ und erhitzt letzteres mit alkoh. Kalilauge auf ca. 130° (Rubien, *A.* **142**, 299; Béhal, *A. ch.* [6] **15**, 419). Bei 36-stündigem Erhitzen des Octins-(1) $C_6H_{13}\cdot C:CH$ mit alkoholischem Kali auf 150° (Béhal, *A. ch.* [6] **15**, 430). — Kp: 133—134°. — Beim Erhitzen mit Wasser auf 350° (Desgrez, *A. ch.* [7] **3**, 237), sowie beim Behandeln mit H_2SO_4 (Béhal, *A. ch.* [6] **15**, 420) entstehen Octanon-(2) und Octanon-(3). Verbindet sich mit Brom zu öligem Tetrabromid $C_8H_{14}Br_4$ (R.). Wandelt sich beim Erhitzen mit Natrium auf 110° in Octin-(1) um (Béhal, *Bl.* [2] **50**, 630). Liefert keine Niederschläge mit Cu_2Cl_2 oder mit $AgNO_3$ (Béhal, *A. ch.* [6] **15**, 419).

3. ***Octadien-(2.6), Dicrotyl*** $C_8H_{14} = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. des Zinkkupferpaares oder von Zinkstaub auf 1-Brom-buten-(2) (Charon, *A. ch.* [7] **17**, 265). — Flüssig. Kp: 117—119°. Leichter als Wasser.

4. ***Octadien-(x.x), Conylen*** C_8H_{14}. *B.* Aus Nitrosoconiin $C_8H_{16}ON_2$ (s. Coniin) und P_2O_5 (Wertheim, *A.* **123**, 170). Bei der Destillation der Ammoniumbase, welche bei der erschöpfenden Methylierung des Coniins erhalten wird (Hofmann, *B.* **14**, 710; vgl. Mugdan, *A.* **298**, 134). — Kp: 126° bei 738 mm. Spez. Gew.: 0,76076 bei 15°. — Verbindet sich in alkoholischer Lösung mit Brom zu $C_8H_{14}Br_2$.

5. ***2-Methyl-heptadien-(3.5)*** $C_8H_{14} = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Methyl-hepten-(5)-ol-(4) durch $KHSO_4$ (Reif, *B.* **41**, 2745). — Flüssig. Kp: 114—116°. D^0: 0,7516; D^{20}_4: 0,7401. n^{20}_D: 1,4397. — Gibt weder mit wäßrigem noch mit alkoholischem $HgCl_2$ Fällungen.

6. ***2-Methyl-heptadien-(4.6)*** $C_8H_{14} = CH_2:CH\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Destillieren von 4 g Allylisobutylcarbinol mit 12 g $HKSO_4$ (frisch bereitet) (Fournier, *Bl.* [3] **13**, 883). Aus 4-Chlor-2-methyl-hepten-(6) und festem Kali bei 140° (Fournier, *Bl.* [3] **15**, 401). — Flüssig. Kp: 116—118°. D^{22}: 0,741.

7. ***2-Methyl-heptadien-(x)*** $C_8H_{14} = (CH_3)_2CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CH_3$ oder $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH:C:CH\cdot CH_3$ oder $(CH_3)_2CH\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ oder $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH:CH_2$. *B.* Man führt die Base $C_{10}H_{21}N$ (erhalten aus dem Jodmethylat des N.α-Dimethyl-α'-isobutyl-trimethylenimins durch Kalilauge) mit CH_3I in das entsprechende Jodmethylat über, gewinnt aus diesem mittels Ag_2O die entsprechende Ammoniumbase und destilliert sie (KOHN, GIACONI, *M.* **28**, 476). — Terpentinartig riechende Flüssigkeit. Kp: 120—122°. — Addiert bei 0° zwei Atome Brom.

8. ***3-Äthyl-hexadien-(2.5)*** $C_8H_{14} = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5):CH\cdot CH_3$. *B.* Bei 8- bis 10-stündigem Erhitzen von 1 Vol. Diäthylallylcarbinol mit 1½ Vol. Schwefelsäure (gleiche Gewichtsteile H_2SO_4 und H_2O) im Rohr auf 100° (REFORMATSKI, *J. pr.* [2] **30**, 217). — Flüssig. Kp: 122—123°; spez. Gew.: 0,7741 bei 0°, 0,7595 bei 14°/0°. Molekularbrechungsvermögen: R., *J. pr.* [2] **30**, 224. — Absorbiert an der Luft allmählich Sauerstoff. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch CO_2, Essigsäure und Propionsäure.

9. ***2.4-Dimethyl-hexadien-(2.4)***[1] $C_8H_{14} = (CH_3)_2C:CH\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_3$. Molekulare magnetische Empfindlichkeit: PASCAL, *C. r.* **149**, 344; *Bl.* [4] **5**, 1069.

10. ***2.5-Dimethyl-hexadien-(1.5), Diisobutenyl*** $C_8H_{14} = CH_2:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Bei 2—3 Monate langem Erhitzen von Isobutenylchlorid $CH_3\cdot C(CH_2Cl):CH_2$ mit Natrium und absol. Äther auf 100° (PRZIBYTEK, *B.* **20**, 3240). Bei ¾-stdg. Kochen von 2.5-Dibrom-2.5-dimethyl-hexan mit der fünffachen Menge Pyridin und Destillation des durch Wasser gefällten und mit Äther aufgenommenen Öles unter vermindertem Druck (HARRIES, TÜRK, *A.* **343**, 365); die bei starker Abkühlung (unterhalb —5°) sich abscheidenden Krystalle eines isomeren Kohlenwasserstoffes werden abgepreßt. — Flüssig. Kp: 113—114° (PR.). Kp_{755}: 137°; bei wiederholten Destillationen sinkt der Siedepunkt plötzlich auf 115—117° (H., T.). D_4^{21}: 0,7487; n_D^{21}: 1,43995 (H., T.). — Absorbiert an der Luft Sauerstoff. Beim Einleiten von Ozon entsteht ein Diozonid $C_8H_{14}O_6$. Bei der Einw. von Ozon in Gegenwart von Wasser entstehen Formaldehyd und Acetonylaceton (H., T.). Über Diisobutenyltetrabromide vgl. POGORZELSKI, *C.* **1906** I, 331. Gibt durch Einw. von HBr 2.5-Dibrom-2.5-dimethyl-hexan, durch Einw. von Schwefelsäure das Diisocrotyloxyd (Anhydrid des 2.5-Dimethyl-hexandiols-(2.5)) (POGORZELSKI, *C.* **1899** I, 774). Verbindet sich mit zwei Molek. HClO (PR.). Wandelt sich beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 180° in Diisocrotyl um (PR.).

Diozonid-(1.5) $C_8H_{14}O_6 = CH_2\cdot C(CH_3)\cdot(CH_2)_2\cdot C(CH_3)\cdot CH_2$ (je CH_2 und $C(CH_3)$ durch O_3 verbunden). *B.* Aus 2.5-Dimethyl-hexadien-(1.5) und Ozon (HARRIES, TÜRK, *A.* **343**, 367). — Gelber, zäher, sehr explosiver Sirup. Zersetzt sich beim Stehen unter Bildung von Formaldehyd.

11. ***2.5-Dimethyl-hexadien-(2.4), Diisocrotyl*** $C_8H_{14} = (CH_3)_2C:CH\cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Beim 14-tägigen Stehen eines Gemisches aus Isocrotylbromid, Äther und Natrium in zugeschmolzenen Röhren (PRZIBYTEK, Ж. **20**, 507). Beim Erhitzen von Diisobutenyl mit alkoholischem Kali auf 180° (FAWORSKI, *J. pr.* [2] **44**, 228). Durch 8-stdg. Einw. von alkoh. Ammoniak auf 2.5-Dibrom-2.5-dimethyl-hexan bei 100°, neben wenig 2.2.5.5-Tetramethyl-pyrrolidin (?) (PAULY, HÜLTENSCHMIDT, *B.* **36**, 3357 Anm.). Aus Diisocrotyloxyd (Anhydrid des 2.5-Dimethyl-hexandiols-(2.5)) durch Einw. der fünffachen Menge 1 %iger wäßriger Chlorwasserstoffsäure in zugeschmolzener Röhre bei 180—190° (POGORZELSKI, *C.* **1899** I, 773). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei +4° bis 5°; Kp: 125° bis 130°; spez. Gew.: 0,7726 bei 18° (PR.). Erstarrt bei 0° und schmilzt bei 7°; $Kp_{766,5}$: 134—135° (FA.). F: 6°; Kp: 132—134° (Po.). — Sehr unbeständig; absorbiert an der Luft lebhaft Sauerstoff. Polymerisiert sich beim Aufbewahren. Bildet ein flüssiges Bromid $C_8H_{14}Br_4$. Liefert mit HClO die flüssige Verbindung $C_8H_{15}O_2Cl$, aus welcher durch festes Kali das Oxyd $C_8H_{14}O_2$ hervorgeht. Durch Einw. von verd. Schwefelsäure entsteht Diisocrotyloxyd (Po.).

12. ***Kohlenwasserstoff*** C_8H_{14} ***von ungewisser Struktur.*** *B.* Aus 2.5-Dibrom-2.5-dimethyl-hexan beim Kochen mit Pyridin, neben 2.5-Dimethyl-hexadien-(1.5) (HARRIES, TÜRK, *A.* **343**, 368). — F: ca. —5°. Kp: 142°. D^{20}: 0,7526. n_D^{20}: 1,47. — Oxydiert sich an der Luft zu einer sauerstoffhaltigen Verbindung vom Schmelzpunkt 58°. Gibt mit Eisessig-Bromwasserstoff eine ölige Verbindung $C_8H_{15}Br$.

---

[1]) Diese Verbindung wurde nach dem für die 4. Auflage geltenden Literatur-Schlußtermin (1. I. 1910) von ABELMANN (*B.* **43**, 1586) beschrieben.

8. Kohlenwasserstoffe C_9H_{16}.

1. ***2-Methyl-octadien-(4.6)*** $C_9H_{16} = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Methyl-octen-(6)-ol-(4) durch $KHSO_4$ (REIF, *B.* **41**, 2745). — Flüssig. Kp: 149°. D^0: 0,7653; D_4^{18}: 0,7521. n_D^{18}: 1,4543. — Gibt mit HBr in Eisessig ein Bis-hydrobromid und mit Brom ein Tetrabromid.

2. ***2.6-Dimethyl-heptadien-(1.3), Isogeraniolen*** $C_9H_{16} = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Man setzt synthetisches Methylheptenon mit Methylmagnesiumjodid um, zersetzt das Reaktionsprodukt und spaltet aus dem erhaltenen Alkohol Wasser ab (GRIGNARD, *C.* **1901 II**, 624). Bei der Destillation von Oxydihydroisogeraniumsäure im Vakuum (TIEMANN, TIGGES, *B.* **33**, 565). — Flüssig. Kp: 140—142° (T., T.); Kp_{765}: 143° bis 145° (G.). D^{17}: 0,7610 (T., T.); D_4^{20}: 0,7648 (G.). n_D: 1,45409 (T., T.); n_D^{20}: 1,46202 (G.).

3. ***2.6-Dimethyl-heptadien-(1.5)*** $C_9H_{16} = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH_2$.

a) 2.6-Dimethyl-heptadien-(1.5) aus Geraniumsäure, Geraniolen. *B.* Bei der Destillation von Geraniumsäure $C_{10}H_{16}O_2$ (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **26**, 2724; TIEMANN, *B.* **31**, 823; WALLACH, SCHEUNERT, *A.* **324**, 101). — Öl. Kp: 142—143° (T., S.). D^{20}: 0,757 (T., S.). n_D: 1,4368 (T., S.). — Liefert bei der Inversion durch Schwefelsäure ein Gemisch von α- und β-Cyclogeraniolen (TIEMANN, *B.* **33**, 3703, 3711).

b) 2.6-Dimethyl-heptadien-(1.5) aus 2.6-Dibrom-2.6-dimethyl-heptan. Zur Konstitution vgl.: HARRIES, *A.* **343**, 331; HARRIES, TÜRK, *A.* **343**, 362. — *B.* Bei ½-stdg. Kochen des 2.6 Dibrom-2.6-dimethyl-heptans mit wasserfreiem Pyridin (HARRIES, WEIL, *B.* **37**, 846). — Blumenartig riechendes Öl. Kp: 140—142° (H., W.). D^{22}: 0,7626 (H., W.). n_D^{22}: 1.44361 (H., W.). — Gibt mit HBr 2.6-Dibrom-2.6-dimethyl-heptan (H., W.). Bei der Einw. von Ozon entsteht ein Diozonid $C_9H_{16}O_6$ (s. u.) (H., W.).

Nach HARRIES (Privatmitteilung) ist die Identität der unter a und b aufgeführten Kohlenwasserstoffe unwahrscheinlich. Möglicherweise war der aus Geraniumsäure dargestellte Kohlenwasserstoff nicht einheitlich.

Diozonid des 2.6-Dimethyl-heptadiens-(1.5) $C_9H_{16}O_6 = (CH_3)_2C\underset{O_3}{\diagdown\diagup}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)\underset{O_3}{\diagdown\diagup}CH_2$. *B.* Beim Einleiten von Ozon in die Chloroformlösung des 2.6-Dimethylheptadiens-(1.5) (HARRIES, TÜRK, *A.* **343**, 362). — Zäher Sirup von explosiven und oxydierenden Eigenschaften (HARRIES, WEIL, *B.* **37**, 847). — Nimmt in Eisessig kein Brom auf (H., W.). Gibt beim Erwärmen mit Wasser Lävulinaldehyd (H., T.).

4. ***2-Methyl-3-äthyl-hexadien-(1.5), Äthyl-allyl-isopropenyl-methan*** $C_9H_{16} = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Aus Dimethyl-äthylbutenyl-carbinol $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$ beim Kochen mit $KHSO_4$ (PERKIN, PICKLES, *Soc.* **87**, 660). — Kp_{740}: 127°. Riecht nach Pfefferminze und nach Citrone. — Addiert vier Atome Brom.

9. Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{18}$.

1. ***Decadien-(1.3)*** $C_{10}H_{18} = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Destillieren von 4 g Allylhexylcarbinol mit 10 g $KHSO_4$ (FOURNIER, *Bl.* [3] **13**, 884). — Flüssig. Kp: 168—170°. D^{20}: 0,750.

2. ***2.6-Dimethyl-octadien-(2.6), Dihydromyrcen, Dihydroocimen*** $C_{10}H_{18} = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. ENKLAAR, *R.* **26**, 176. — *B.* Durch Reduktion von Myrcen (SEMMLER, *B.* **34**, 3126; E., *R.* **26**, 166) oder von Ocimen oder von Allo-ocimen mit Na in alkoh. Lösung (ENKLAAR, *R.* **26**, 164, 174). Durch langsame Destillation von α-Methylgeraniumsäure $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):C(CH_3)\cdot CO_2H$ unter gewöhnlichem Druck (TIFFENEAU, *C. r.* **146**, 1154). — Flüssig. Kp: 171,5—173,5° (S.); Kp_{20}: 75°; Kp_{761}: 166—168° (E.); Kp_{750}: 165—167° (T.). D: 0,7802 (S); D^{15}: 0,7792 (E.); D^0: 0,7916; $D^{14,4}$: 0,7811 (T.); D_4^{21}: 0,775 (E., *R.* **27**, 433). n_α^{21}: 1,4500; n_γ^{21}: 1,4700 (E., *R.* **27**, 433); n_D: 1,4501 (S.); n_D^{17}: 1,4507; n_D^{19}: 1,4497 (E., *R.* **26**, 165); $n_D^{14,4}$: 1,45102 (T.). — Bei der Einw. von Permanganat entsteht ein sirupartiges Glykol, aus welchem bei weiterer Oxydation Aceton, Essigsäure und ein wenig Lävulinsäure entstehen (E., *R.* **26**, 165). Gibt bei Behandlung mit Ozon ein öliges Ozonid, bei dessen Zers. durch Wasser Aceton und Lävulinsäure, Essigsäure und wahrscheinlich Lävulinaldehyd und Malondialdehyd entstehen (ENKLAAR, *R.* **27**, 426, 431). Gibt mit Brom ein Tetrabromid $C_{10}H_{18}Br_4$ (S.; E., *R.* **26**, 167). Geht bei der Einw. von Eisessig und Schwefelsäure in Cyclodihydromyrcen über (S.).

3. ***2.6-Dimethyl-octadien-(2.7), Linaloolen*** $C_{10}H_{18} = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH:CH_2$. *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen auf 225° von 1 Tl. Linalool mit 1 Tl. Zinkstaub (SEMMLER, *B.* 27, 2520; 34, 3127). — Flüssig. Kp: 165—168°. D^{20}: 0,7882. n_D: 1,455.

4. ***Menthonylen*** $C_{10}H_{18} = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH:CH_2$ (?). *B.* Beim Kochen von Menthonylamin-dioxalat mit Natriumnitritlösung (WALLACH, *A.* 278, 317; 296, 129). — Flüssig. Kp: 154—156°. D^{15}: 0,7545. n_D^{15}: 1,4345.

5. ***3.6-Dimethyl-octadien-(3.5)*** $C_{10}H_{18} = (CH_3)(C_2H_5)C:CH\cdot CH:C(CH_3)(C_2H_5)$. *B.* Aus 1-Brom-2-methyl-buten-(1) mit metallischem Natrium (WASSILJEW, *C.* 1899 I, 775). — Kp: 167—170°. — Gibt mit verd. Schwefelsäure ein Oxyd $C_{10}H_{20}O$ [Anhydrid des 3.6-Dimethyl-octandiols-(3.6)].

6. ***4-Propyl-heptadien-(1.4)*** $C_{10}H_{18} = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3):CH\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Allyldipropylcarbinol mit Schwefelsäure (gleiche Gewichtsteile H_2SO_4 und H_2O) auf 130°; das Produkt wird in einer Kohlensäureatmosphäre über Natrium rektifiziert (REFORMATSKI, *J. pr.* [2] 27, 389). — Flüssig. Kp: 158°. Spez. Gew.: 0,7840 bei 0°, 0,7721 bei 15°/0°, 0,7655 bei 21°/0°. — Nimmt Brom unter Bildung eines unbeständigen Tetrabromides auf. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure.

7. ***Kohlenwasserstoff*** $C_{10}H_{18}$ ***von unbekannter Struktur*** (vielleicht Gemisch von Isomeren). *B.* Durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf Bromdecylen (hergestellt aus Petroleum-decan vom Kp: 158—162°) (REBOUL, TRUCHOT, *A.* 144, 249). — Flüssig. Kp: ca. 165°. Leichter als Wasser. — Läßt sich in ein flüssiges Tetrabromid überführen.

8. ***Kohlenwasserstoff*** $C_{10}H_{18}$ ***von unbekannter Struktur, Rutylen*** (vielleicht Gemisch von Isomeren). *B.* Man führt Diamylen durch Brom in $C_{10}H_{18}Br_2$ über und behandelt dieses mit alkoholischem Kali (BAUER, *A.* 135, 344). — Kp: 150°. — Das Bromid $C_{10}H_{18}Br_2$ zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur.

9. ***Kohlenwasserstoffe*** $C_{10}H_{18}$ ***von unbekannter Struktur,*** welche aus Glykolen $C_{10}H_{22}O_2$ entstehen, siehe bei diesen, Syst. No. 30.

10. Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{20}$.

1. ***Undecin-(1), n-Nonyl-acetylen, Rutyliden*** $C_{11}H_{20} = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot C:CH$. *B.* Aus 2.2-Dichlor-undecan oder aus 2-Chlor-undecen-(1) durch alkoh. Kalilauge bei 130—140° (GIESECKE, *Z.* 1870, 431; BRUYLANTS, *B.* 8, 413). Entsteht neben Undecin-(2), wenn man 2.3-Dibrom-undecan durch Erwärmen mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbade in $C_{11}H_{21}Br$ überführt und dieses mit festem Kali auf 150° erhitzt (THOMS, MANNICH, *B.* 36, 2549). — Flüssig. Kp: 198—202° (G.), 210—215° (B.). — Gibt mit Silberlösung einen weißen, mit ammoniakalischer Kupferlösung einen braungelben Niederschlag.

2. ***Undecin-(2), Methyl-n-octyl-acetylen*** $C_{11}H_{20} = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot C:C\cdot CH_3$. *B.* Man führt 2.3-Dibrom-undecan durch Erwärmen mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbade in $C_{11}H_{21}Br$ über und erhitzt dieses mit festem Kali auf 150° (THOMS, MANNICH, *B.* 36, 2546; vgl. M., *B.* 35, 2145); daneben entsteht Undecin-(1). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 199—201°; $Kp_{10,5}$: 81,5° (T., M.). — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Pelargonsäure und Essigsäure (M., *B.* 36, 2551). Liefert bei der Einw. von 94 %iger Schwefelsäure Methylnonylketon und Äthyloctylketon (M., *B.* 36, 2552). Mit Brom entsteht das Dibromid $CH_3\cdot CBr:CBr\cdot[CH_2]_7\cdot CH_3$ (M., *B.* 36, 2551). Wird weder durch ammoniakalische Kupferchlorürlösung, noch durch ammoniakalische Ag-Lösung, noch durch alkoh. Silbernitratlösung gefällt (T., M.).

11. Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{22}$.

1. ***Dodecin-(1), n-Decyl-acetylen*** $C_{12}H_{22} = CH_3\cdot[CH_2]_9\cdot C:CH$. *B.* Bei 1-tägigem Erhitzen auf 180—220° von Dodecin-(2) mit Natrium (KRAFFT, REUTER, *B.* 25, 2250). — Flüssig. Kp_{15}: 95—97°. — $C_{12}H_{21}Ag + AgNO_3$. Niederschlag.

2. ***Dodecin-(2), Methyl-n-nonyl-acetylen*** $C_{12}H_{22} = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot C:C\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. KRAFFT, REUTER, *B.* 25, 2250. — *B.* Aus Dodecylenbromid $C_{12}H_{24}Br_2$ und alkoholischem Kali bei 150° (KRAFFT, *B.* 17, 1372). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt gegen —9°. Kp: 105° bei 15 mm. Spez. Gew.: 0,8030 bei 0°/4°, 0,7917 bei 15°/4°, 0,7788 bei 32,5°/4° (K.). — Lagert sich beim Erhitzen mit Natrium auf 220° um in Dodecin-(1) (K., R.). Gibt mit alkoh. Silbernitrat keinen Niederschlag (K., R.).

3. ***Kohlenwasserstoffe*** $C_{12}H_{22}$ ***von unbekannter Struktur,*** welche aus Glykolen $C_{12}H_{26}O_2$ entstehen, s. bei diesen, Syst. No. 30.

12. Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{26}$.

1. *Tetradecin-(1), n-Dodecyl-acetylen* $C_{14}H_{26} = CH_3\cdot[CH_2]_{11}\cdot C:CH$. *B.* Bei der Destillation von Tetradecylenbromid mit festem Kali im Vakuum (KRAFFT, REUTER, *B.* 25, 2249). — Flüssig. Kp_{15}: 128°. — $C_{14}H_{25}Ag + AgNO_3$. Krystallinischer Niederschlag.

2. *Tetradecin-(2), Methyl-n-undecyl-acetylen* $C_{14}H_{26} = CH_3\cdot[CH_2]_{10}\cdot C:C\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. KRAFFT, REUTER, *B.* 25, 2249. — *B.* Aus Tetradecylenbromid $C_{14}H_{28}Br_2$ und alkoholischem Kali bei 150° (KRAFFT, *B.* 17, 1372). — Großkrystallinische Masse. F: +6,5°. Kp: 134° bei 15 mm. Spez. Gew.: 0,8064 bei 6,5°/4° (flüssig), 0,8000 bei 15,2°/4°, 0,7892 bei 30°/4° (K.). — Gibt mit alkoh. Silbernitrat keinen Niederschlag (K., R.).

3. *Kohlenwasserstoff* $C_{14}H_{26}$ *von unbekannter Struktur* s. bei Butyronpinakon, Syst. No. 30.

13. Benylen $C_{15}H_{28}$ (vielleicht Gemisch isomerer Kohlenwasserstoffe).

B. Man führt Triamylen $C_{15}H_{30}$ (s. S. 226) durch Brom in $C_{15}H_{30}Br_2$ über und behandelt dieses mit alkoholischem Kali bei 100° (BAUER, VERSON, *A.* 147, 252). — Kp: 223—228°. Spez. Gew.: 0,9114 bei 0°. — Gibt mit Brom $C_{15}H_{28}Br_2$.

14. Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{30}$.

1. *Hexadecin-(1), n-Tetradecyl-acetylen* $C_{16}H_{30} = CH_3\cdot[CH_2]_{13}\cdot C:CH$. *B.* Man erhitzt 5 g Hexadecin-(2) im Vakuum mit 0,5 g Natrium 15—20 Stunden lang auf 200° (KRAFFT, REUTER, *B.* 25, 2245). Beim Erhitzen von Hexadecylenbromid und festem Kali im Vakuum (K., R.). Bei mehrstündigem, gelindem Kochen von Hexadecylenbromid mit überschüssiger, alkoholischer Kalilauge (KRAFFT, *B.* 29, 2236). — F: 15°. Kp_{15}: 155°. D^{15}: 0,7999 (flüssig); D^{20}: 0,7965. — Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 170° in Hexadecin-(2) über (K., R., *B.* 25, 2248). — $C_{14}H_{29}\cdot C:C\cdot Na$ (KRAFFT, HEIZMANN, *B.* 33, 3586). — $C_{14}H_{29}\cdot C:C\cdot Cu\cdot OH$ (K., H.). — $C_{14}H_{29}\cdot C:C\cdot Ag + AgNO_3$ (K., R., *B.* 25, 2246). — $C_{14}H_{29}\cdot C:C\cdot Hg + HgNO_3$ (K., H.). — $C_{14}H_{29}\cdot C:C\cdot HgCl$ (K., H.).

Nitro-tetradecylacetylen $C_{16}H_{29}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_{13}\cdot C:C\cdot NO_2$. *B.* Durch Nitrierung von Tetradecylacetylen (KRAFFT, HEIZMANN, *B.* 33, 3587).

2. *Hexadecin-(2), Methyl-n-tridecyl-acetylen, „Cetylen"* $C_{16}H_{30} = CH_3\cdot[CH_2]_{12}\cdot C:C\cdot CH_3$. *B.* Aus 1.2-Dibrom-hexadecan oder aus dem daraus erhältlichen Bromhexadecen-(1) und alkoholischer Kalilauge (KRAFFT, *B.* 17, 1373; KRAFFT, REUTER, *B.* 25, 2245; K., *B.* 29, 2236; vgl. auch CHYDENIUS, *A.* 143, 268). Bei 10-stdg. Erhitzen auf 180° von Hexadecin-(1) mit alkoholischem Kali (K., R., *B.* 25, 2248). — Tafeln. F: 20°. Kp_{15}: 160°. D^{20}_{4} (flüssig): 0,8039; D^{27}_{4}: 0,7969 (K., *B.* 17, 1373). — Natrium erzeugt bei 200° Hexadecin-(1) (K., R., *B.* 25, 2245). Liefert mit alkoh. $AgNO_3$-Lösung keinen Niederschlag.

15. Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{34}$.

1. *Octadecin-(1), n-Hexadecyl-acetylen* $C_{18}H_{34} = CH_3\cdot[CH_2]_{15}\cdot C:CH$. *B.* Man erhitzt Octadecylenbromid $C_{18}H_{36}Br_2$ im Vakuum mit festem Kali (KRAFFT, REUTER, *B.* 25, 2248). — F: 26°. Kp_{15}: 180°. D^{26}: 0,7983; D^{30}: 0,7955. — $C_{18}H_{33}Ag + AgNO_3$. Krystallinischer Niederschlag.

2. *Octadecin-(2), Methyl-n-pentadecyl-acetylen* $C_{18}H_{34} = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot C:C\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. KRAFFT, REUTER, *B.* 25, 2248. — *B.* Aus Octadecylenbromid $C_{18}H_{36}Br_2$ und alkoholischem Kali bei 150° (KRAFFT, *B.* 17, 1374). — Blätter. F: 30°. Kp: 184° bei 15 mm. Spez. Gew.: 0,8016 bei 30°/4° (flüssig) (K.). — Verbindet sich nicht mit $AgNO_3$ (K., R.).

3. *2-Methyl-heptadecadien-(2.3)* (?), *a.a-Dimethyl-γ-tridecyl-allen* (?) $C_{18}H_{34} = CH_3\cdot[CH_2]_{12}\cdot CH:C:C(CH_3)_2$ (?). *B.* Durch Behandlung des 2.3-Dibrom-2-methyl-heptadecans mit alkoh. Kali im Rohr bei 140—150° (IPATJEW, GRAWE, *C.* 1901 II, 1201). — Flüssig. Kp_{10}: 185—188°. D^0: 0,845.

16. Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{38}$.

1. *Eikosylen* $C_{20}H_{38}$. *B.* Der in Alkohol schwer lösliche Anteil des Braunkohlenparaffins (F: 37°) geht beim Erhitzen mit PCl_5 auf 170° in ein Chlorid $C_{20}H_{40}Cl_2$ über, das

bei der Destillation im Vakuum in ein bei 225—230° siedendes Chlorid $C_{20}H_{39}Cl$ übergeführt wird; bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zerfällt dieses Chlorid $C_{20}H_{39}Cl$ weiter in HCl und Eikosylen (LIPPMANN, HAWLICZEK, *B.* **12**, 69). — Flüssig. Kp: 314—315°. Spez. Gew.: 0,8181 bei 24°.

2. ***Phytadien*** $C_{20}H_{38}$. *B.* Bei der Destillation des Phytols $C_{20}H_{40}O$ im Vakuum der Wasserstrahlpumpe (WILLSTÄTTER, HOCHEDER, *A.* **354**, 258). — Kp_{22}: 185—188°.

D. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4}.

1. Kohlenwasserstoffe C_5H_6.

1. ***Valylen*** C_5H_6 (wohl Gemisch isomerer Kohlenwasserstoffe). *B.* Aus Fuselöl-Valerylen C_5H_8 (s. S. 252) durch folgeweise Behandlung mit Brom und mit alkoh. Kalilauge (REBOUL, *A.* **135**, 372). — Lauchartig riechende Flüssigkeit. Kp: 50°. — Verbindet sich mit Brom zu krystallinischem $C_5H_6Br_6$. Gibt mit ammoniakalischer Cu_2Cl_2-Lösung einen gelben Niederschlag von C_5H_5Cu; mit verdünnter Salzsäure wird aus dieser Kupferverbindung das Valylen regeneriert. — C_5H_5Ag. Weißer Niederschlag.

2. ***Pirylen*** C_5H_6. *B.* Bei der Destillation von Dimethylpiperidein-α-methyljodid über Natronkali (LADENBURG, *B.* **15**, 1024; *A.* **247**, 62; vgl. dazu WILLSTÄTTER, *B.* **33**, 370): $C_7H_{13}N$, $CH_3I = C_5H_6 + N(CH_3)_3 + HI$. — Eigentümlich riechende Flüssigkeit. Kp: 60°. — Fällt nicht ammoniakalische Kupferchlorürlösung.

2. Kohlenwasserstoffe C_6H_8.

1. ***Hexen-(5)-in-(1), Diallylen*** $C_6H_8 = CH_2\!:\!CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\,\vdots\,CH$. *B.* Aus Chlordiallyl C_6H_9Cl (erhalten durch Einw. von PCl_5 auf Allylaceton $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_3H_5$) und alkoholischem Kali bei 100° (HENRY, *J.* **1878**, 380). — Flüssig. Kp: 70°. Spez. Gew.: 0,8579 bei 18,2°. — Gibt mit ammoniakalischer Kupferlösung einen zeisigfarbenen Niederschlag $C_6H_7Cu + H_2O$, mit alkoholischer Silberlösung einen Niederschlag $C_6H_7Ag + C_2H_6O$ und mit wäßriger Silberlösung einen Niederschlag $C_6H_7Ag + H_2O$. Verbindet sich mit Brom zu $C_6H_8Br_4$ und dann zu $C_6H_8Br_6$.

Bromdiallylen C_6H_7Br (vielleicht Gemisch von $CH_2\!:\!CBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\,\vdots\,CH$ und $CHBr\!:\!CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\,\vdots\,CH$). *B.* Bei der Einw. von alkoh. Kalilauge auf das aus Diallyltetrabromid und KOH erhältliche Bromderivat $C_6H_8Br_2$ (HENRY, *B.* **14**, 400). — Flüssig. Kp: 150°. Schwerer als Wasser. — Absorbiert energisch Brom. Bewirkt Niederschläge in ammoniakalischen Silberoxyd- und Kupferoxydul-Lösungen.

2. ***Hexatrien-(1.3.5)*** $C_6H_8 = CH_2\!:\!CH\cdot CH\!:\!CH\cdot CH\!:\!CH_2$. *B.* Beim Erhitzen des Diformiates des symm. Divinyl-äthylenglykols auf 165—200° (VAN ROMBURGH, VAN DORSSEN, *Soc.* **90** I, 130). — Flüssig. $Kp_{764,4}$: 77—78,5° (v. R., v. D., *Soc.* **90** I, 722); Kp: 77,5° bis 79° (PERKIN, *Soc.* **91**, 814). $D^{13,5}$: 0,749 (v. R., v. D., *Soc.* **90** I, 722); D^{12}_{12}: 0,74229 (P., *Soc.* **91**, 814). $n^{13,5}_D$: 1,4884 (v. R., v. D., *Soc.* **90** I, 722); $n^{16,2}_\alpha$: 1,47819; $n^{16,2}_\gamma$: 1,51958 (P., *Soc.* **91**, 818). Molekularrefraktion und -dispersion: BRÜHL, *B.* **41**, 3714. Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, *Soc.* **93**, 1909. Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* **91**, 814. — Polymerisiert sich beim Aufbewahren teilweise; konz. Schwefelsäure polymerisiert sofort zu einem festen Körper (P.). Absorbiert Sauerstoff (P.).

Perbrom-hexatrien (?) $C_6Br_8 = CBr_2\!:\!CBr\cdot CBr\!:\!CBr\cdot CBr\!:\!CBr_2$ (?). *B.* Aus sekundärem Hexyljodid (aus Mannit) und überschüssigem Brom bei 130—140° (MERZ, WEITH, *B.* **11**, 2247). — Prismen (aus CS_2 oder Benzol). Zerfällt bei 200° ohne zu schmelzen in Brom und Perbrombenzol C_6Br_6. Löst sich reichlich in siedendem Benzol, Eisessig, $CHCl_3$, CS_2, ziemlich spärlich in Alkohol oder Äther. Wird von molekularem Silber bei 170° nicht angegriffen.

3. Kohlenwasserstoffe C_7H_{10}.

1. ***Heptatrien-(1.3.6)*** $C_7H_{10} = CH_2\!:\!CH\cdot CH\!:\!CH\cdot CH_2\cdot CH\!:\!CH_2$. *B.* Aus Diallylcarbinchlorid $C_7H_{11}Cl$ und alkoholischem Kali (SAIZEW *A.* **185**, 144). — Kp: 115°. — Verbindet sich mit Brom zu öligem $C_7H_{10}Br_6$, das selbst bei starker Abkühlung nicht fest wird.

2. ***2-Methyl-hexen-(3)-in-(5)*** $C_7H_{10} = (CH_3)_2CH\cdot CH\!:\!CH\cdot C\,\vdots\,CH$. *B.* Durch Einw. von PCl_5 auf 2-Methyl-hexen-(3)-on-(5) und Behandeln der entstehenden Chlorprodukte mit

KOH (Grignard, *Bl.* [3] **21**, 574). — Kp_{80}: 60—80°; Kp_{750}: 117—120°. — $2C_7H_9Cu + H_2O$. — $C_7H_9Ag + AgNO_3$.

4. Kohlenwasserstoffe C_8H_{12}.

1. ***Kohlenwasserstoff* C_8H_{12} *mit normaler C-Kette.***

Bromderivat $C_8H_{11}Br$. *B.* Aus Tetrabrom-octan $C_8H_{14}Br_4$ (s. S. 160) durch alkoh. Kali (Rubien, *A.* **142**, 300). — Kp: 203—205°.

2. ***2-Methyl-hepten-(4)-in-(6)*** $C_8H_{12} = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C\vdots CH$. *B.* 115 g 2-Methyl-hepten-(4)-on-(6) werden mit 220 g PCl_5, darauf die erhaltenen Chlorprodukte mit KOH behandelt; daneben entsteht 2-Methyl-heptatrien-(4.5.6) (Grignard, *Bl.* [3] **21**, 576). — Kp_{750}: 126—129°. — $2C_8H_{11}Cu + H_2O$. — $C_8H_{11}Ag + AgNO_3$.

3. ***2-Methyl-heptatrien-(4.5.6)*** (?) $C_8H_{12} = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH:C:C:CH_2$ (?). *B.* Bei der Zersetzung der Chloride, welche aus 2-Methyl-hepten-(4)-on-(6) durch Einw. von PCl_5 entstehen, mit Kali [neben 2-Methyl-hepten-(4)-in-(6)] (Grignard, *Bl.* [3] **21**, 577). — Kp_{30}: 77—82°. — Bei Einw. von Sublimat in wäßrig-alkoholischer Lösung entsteht ein weißer Niederschlag, beim Erhitzen mit Kalium im Rohr auf 110—120° die Kaliumverbindung des Methylheptenins.

5. Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$.

1. ***Niedrigsiedendes 2.6-Dimethyl-octatrien-(2.5.7), Ocimen*** $C_{10}H_{16} = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH:CH_2$. Zur Konstitution vgl. Enklaar, *R.* **26**, 171. — *V.* Im Basilicum-Öl, Abart „Selasih Mekah" (van Romburgh, *C.* **1901** I, 1006). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 176—178° (Zersetzung) (v. R.); Kp_{21}: 73—74° (v. R.); Kp_{30}: 81° (Enklaar, *R.* **26**, 161). D^{15}: 0,801; D^{22}: 0,794 (v. R.); D^{15}: 0,8031 (E., *R.* **26**, 162); D_4^{21}: 0,799 (E., *R.* **27**, 432). n_D: 1,4861 (v. R.); n_D^{18}: 1,4857 (E., *R.* **26**, 162); n_α^{21}: 1,4809; n_γ^{21}: 1,5084 (E., *R.* **27**, 432). — Ocimen lagert sich bei längerem Erhitzen in Alloocimen (s. u.) um (E., *R.* **26**, 171). Verharzt an der Luft infolge Sauerstoffaufnahme (v. R.). Bei der Oxydation mittels Permanganats entstehen in wäßr. Lösung Essigsäure, höhere Fettsäuren, Oxalsäure, Aceton und geringe Mengen anderer Säuren, in Aceton-Lösung neben geringen Mengen anderer Produkte Essigsäure und Oxalsäure, aber keine höheren Fettsäuren (E., *R.* **26**, 163). Bei der Reduktion mit Na in alkoh. Lösung entsteht 2.6-Dimethyl-octadien-(2.6) (E., *R.* **26**, 174). Wird von Wasserstoff in Gegenwart von Ni- oder Cu-Pulver bei 130—140° vollständig zu 2.6-Dimethyl-octan reduziert (Enklaar, *C.* **1907** II, 56; *B.* **41**, 2084). Bei der Einw. von Eisessig-Schwefelsäure entsteht ein Alkohol („Ocimenol"), dessen Carbanilsäurederivat bei 72° schmilzt (E., *R.* **26**, 169). Ocimen liefert bei der Behandlung mit Ozon neben Polyoxymethylen und Acetonperoxyd ein Ozonid von inkonstanter Zusammensetzung, bei dessen Zers. durch Wasser Methylglyoxal, Aceton, Essigsäure und Malonsäure und wahrscheinlich Malondialdehyd entstehen (E., *R.* **27**, 423).

2. ***Hochsiedendes 2.6-Dimethyl-octatrien-(2.5.7), Alloocimen*** $C_{10}H_{16} = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Ocimen bei längerem Erhitzen (Enklaar, *R.* **26**, 171). — Kp_{12}: 81°; Kp_{24}: 95°; Kp_{750}: 188°; D^{15}: 0,8133 (E., *R.* **26**, 175); $D_4^{21,5}$: 0,899 (E., *R.* **27**, 433). n_D^{21}: 1,5447 (E., *R.* **26**, 175); $n_\alpha^{21,5}$: 1,532; $n_\gamma^{21,5}$: 1,5806 (E., *R.* **27**, 433). — Wird durch Na in alkoh. Lösung zu 2.6-Dimethyl-octadien-(2.6) reduziert (E., *R.* **26**, 174). Gibt bei der Ozonisierung neben Polyoxymethylen und Acetonperoxyd ein Ozonid, bei dessen Zers. durch Wasser Aceton, Brenztraubensäure und wahrscheinlich Malondialdehyd entstehen (E., *R.* **27**, 424). Mit H_2SO_4 entstehen zu 90% ein bei 19 mm oberhalb 200° siedendes Öl und zu 10% Ocimen (E., *R.* **26**, 177).

3. ***2-Methyl-6-methylen-octadien-(2.7), Myrcen*** $C_{10}H_{16} = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:CH_2)\cdot CH:CH_2$. Zur Konstitution vgl. Enklaar, *R.* **26**, 171. — *V.* Im Bayöl (Schimmel & Co., *C.* **1895** II, 307). Im Öl von Lippia citriodoro (Barbier, *Bl.* [3] **25**, 691). Im ätherischen Hopfenöl (Chapman, *Soc.* **83**, 506). — *B.* Aus Likareol (s. Syst. No. 26) durch Einw. von $KHSO_4$ (neben anderen Kohlenwasserstoffen) (B.). — Kp: 171—172° (Semmler, *B.* **34**, 3126); Kp_{774}: 166—168° unter geringer Zers. (C.); Kp_{760}: 166° (En., *R.* **26**, 166); Kp_{25}: 70° (Eijkman, *C.* **1907** II, 1211); Kp_{20}: 67—68° (S.). D: 0,8023 (S.); D^{15}: 0,8023 (Sch. & Co.); D^{15}: 0,8013 (En.); D_{15}^{15}: 0,8046 (C.); $D^{15,5}$: 0,8028 (Eijkman, *C.* **1907** II, 1211). $n_\alpha^{15,5}$: 1,46684 (Ei.); n_D: 1,4673 (S.); n_D^{19}: 1,4700 (En.); n_D^{20}: 1,4645 (C.). Dispersion: Eijkman, *C.* **1907** II, 1211. — Liefert bei längerem Stehen, sowie bei mehrstdg. Erhitzen auf 300° Cyclomyrcen (?), Dimyrcen und Polymyrcen (Harries, *B.* **35**, 3259, 3264). Gibt bei der Oxydation mit Permanganat Oxalsäure und Bernsteinsäure

(H., *B.* 35, 3259). Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch viel Essigsäure und etwas Bernsteinsäure (C.). Wird von Natrium und Alkohol zu 2.6-Dimethyl-octadien-(2.6) reduziert (S., *B.* 34, 3126; vgl. EN., *R.* 26, 174, 176). Gibt bei der Hydratation mit Schwefelsäure-Eisessig Myrcenol (Syst. No. 26) (B., *C. r.* 132, 1048; *Bl.* [3] 25, 688; EN., *R.* 26, 169).

Dimyrcen $C_{20}H_{32}$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von Myrcen auf 300° (HARRIES, *B.* 35, 3264). — Öl von myrcenartigem Geruch. Kp_{12}: 160—200°. — Liefert mit salpetriger Säure ein Nitrosit $C_{20}H_{30}O_{14}N_6$, welches mit dem „Nitrosit c" aus Parakautschuk (Syst. No. 4744) identisch zu sein scheint.

Polymyrcen $(C_{10}H_{16})x$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von Myrcen auf 300° (HARRIES, *B.* 35, 3264). — Zähe Masse. Schmilzt beim Erwärmen. Löslich in Benzol. — Gibt mit salpetriger Säure ein Nitrosit $C_{40}H_{54}O_{18}N_8$. (Tafeln aus Essigester, Zersetzungspunkt: 163°). Ähnelt in seinem chemischen Verhalten dem Kautschuk.

4. ***2.6-Dimethyl-4-methylen-heptadien-(2.5)*** $C_{10}H_{16} = (CH_3)_2C:CH\cdot C(:CH_2)\cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Aus Phoron und Methylmagnesiumjodid durch Zers. des zunächst gebildeten 2.4.6-Trimethyl-heptadien-(2.5)-ols-(4) (v. FELLENBERG, *B.* 37, 3580). — Flüssig. Kp_{14}: 55—57°.

5. ***Geranien*** $C_{10}H_{16}$ und ***Anhydrogeraniol*** $C_{10}H_{16}$ s. bei Geraniol, Syst. No. 26.

6. Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{18}$.

1. ***2.6-Dimethyl-nonatrien-(2.6.8)*** $C_{11}H_{18} = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH:CH_2$. *B.* Man setzt Citral mit Methylmagnesiumjodid in Äther um und erhitzt den erhaltenen Alkohol mit Essigsäureanhydrid auf 120—130° (GRIGNARD, *C.* 1901 II, 624; *A. ch.* [7] 24, 479). — Flüssigkeit von angenehmem Citronengeruch. Kp_8: 76—78° (G.); Kp_{760}: 195—197° unter Zers. (G.). $D_4^{11,5}$: 0,814 (G.); D^0: 0,8215 (G.). $n_D^{11,5}$: 1,48686 (G.). Molekulare magnetische Empfindlichkeit: PASCAL, *C. r.* 149, 344; *Bl.* [4] 5, 1069. — HBr bildet ein Gemenge von Tris-hydrobromiden (G.). Bei der Einw. von 80%iger Schwefelsäure entsteht ein cyclischer, isomerer Kohlenwasserstoff (Syst. No. 461) (G.).

2. ***Kohlenwasserstoff*** $C_{11}H_{18}$ ***aus tierischem Öl*** s. Syst. No. 461.

7. Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ (vielleicht Gemisch von Isomeren).

B. Bei 3-tägigem Erhitzen von 1 Vol. Dimethylallylcarbinol $C_6H_{12}O$ mit 2 Vol. Schwefelsäure (gleiche Teile H_2SO_4 und H_2O) im Rohr auf 100° (NIKOLSKI, SAIZEW, *J. pr.* [2] 27, 380); der Röhreninhalt wird nach dem Waschen mit Wasser und Soda rektifiziert, zuletzt über P_2O_5. — Flüssig. Kp: 196—198° (korr.). Spez. Gew.: 0,8530 bei 0°, 0,8385 bei 21°/0° (N., S.), 0,8512 bei 0°, 0,8449 bei 9,8°/0°, 0,8349 bei 21,4°/0° (ALBITZKI, *J. pr.* [2] 30, 213). Molekularbrechungsvermögen: ALBITZKI, *J. pr.* [2] 30, 213. — Verharzt beim Destillieren über Natrium (N., S.). Wird von konzentriertem Chromsäuregemisch schon in der Kälte oxydiert und liefert dabei Aceton, Essigsäure, Propionsäure und hauptsächlich eine sirupartige Säure $C_{10}H_{18}O_6$ (?), deren Salze amorph und leicht löslich sind (NIKOLSKI, SAIZEW, *J. pr.* [2] 27, 386; ALBITZKI, NIKOLSKI, *J. pr.* [2] 34, 473). Verbindet sich heftig mit Brom, dabei ein unbeständiges Additionsprodukt bildend (N., S.). Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° entsteht ein terpentinartig riechendes Öl (N., S.).

8. Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{24}$.

B. Aus 2.4-Dimethyl-pentadien-(1.3) mittels 80%iger Schwefelsäure unter Eiskühlung (GRIGNARD, *C.* 1901 II, 624). Beim Erhitzen von 2.4-Dimethyl-penten-(2)-ol-(4) mit Eisessig-Schwefelsäure (v. FELLENBERG, *B.* 37, 3579). Man behandelt 2.4-Dimethyl-penten-(2)-ol-(4) mit konz. Chlorwasserstoffsäure und unterwirft das Reaktionsprod. der Destillation bei 40 mm Druck (LEMAIRE, *C.* 1909 I, 1982; *R.* 29, 53). — Kp_{12}: 98—100°; D^0: 0,8869; D_4^{20}: 0,8706; n_D^{20}: 1,48483 (G.). Kp_{40}: 142°; Kp_{755}: 215°; D^{20}: 0.8533; n_D: 1,4838 (L.). Löslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (L.).

9. Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{26}$ (vielleicht Gemisch von Isomeren).

B. Man führt Benylen $C_{15}H_{28}$ (s. S. 262) durch Brom in $C_{15}H_{28}Br_2$ über und behandelt dieses mit alkoholischem Kali (BAUER, VERSON, *A.* 147, 255). — Kp: 220°.

E. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

1. Butadiin, Diacetylen, Diacetylenyl $C_4H_2 = CH\colon C\cdot C\colon CH$.

B. Man behandelt das Ammoniumsalz der Diacetylendicarbonsäure mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung und zerlegt die sich ausscheidende Kupferverbindung des Diacetylens durch Erwärmen mit konz. Cyankaliumlösung, wobei das Diacetylen gasförmig entweicht (BAEYER, *B.* 18, 2273). Die Kupferverbindung des Diacetylens entsteht auch, wenn man Acetylenkupfer durch Kupferchlorid oxydiert (NOYES, TUCKER, *Am.* 19, 125, 128). — Liefert mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen violettroten und mit ammoniakalischer Silberlösung einen gelben, sehr explosiven Niederschlag (B.). Verbindet sich mit Brom zu Hexabromcyclobutan $C_4H_2Br_6$ (N., T.; vgl. WILLSTÄTTER, BRUCE, *B.* 40, 3985).

Dijoddiacetylen $C_4I_2 = CI\colon C\cdot C\colon CI$. *B.* Beim Behandeln von Diacetylensilber mit einer wäßrigen Lösung von Jod in KI; man preßt den gebildeten Niederschlag ab, übergießt ihn mit einigen Tropfen Alkohol und schüttelt ihn wiederholt mit Äther aus (BAEYER, *B.* 18, 2276). — Krystalle (aus Äther). F: 101°. Explodiert sehr heftig beim Erhitzen. — Wandelt sich beim Aufbewahren in eine polymere Modifikation um. Liefert mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung CuI und Diacetylen-Kupfer.

2. Kohlenwasserstoffe C_6H_6.

1. ***Hexadiin-(1.4), Methyl-propargyl-acetylen*** $C_6H_6 = CH_3\cdot C\colon C\cdot CH_2\cdot C\colon CH$. *B.* Beim Eintragen von Allylpropenyl-Tetrabromid in (4 Mol.-Gew.) konz. alkoholisches Kali bei 110° (GRINER, *A. ch.* [6] 26, 352). — Bleibt bei —60° flüssig. Kp: 78—83°. Spez. Gew.: 0,825 bei 0°. — Polymerisiert sich leicht. Liefert mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung eine gelbe, mit ammoniakalischer Silberlösung eine weiße Fällung und mit alkoholischer Lösung von $AgNO_3$ die Verbindung $Ag\cdot C_6H_5 + AgNO_3$.

2. ***Hexadiin-(1.5), Dipropargyl*** $C_6H_6 = CH\colon C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\colon CH$. *B.* Man trägt pulverisiertes Diallyltetrabromid in (4 Mol.-Gew.) alkoholisches Kali (7,5 Tle. KOH, 52 Tle. Alkohol) bei 110° ein (HENRY, *B.* 6, 956; GRINER, *A. ch.* [6] 26, 347). Das Destillat wird mit Wasser versetzt, das gefällte Öl fraktioniert und der bei 83—88° siedende Anteil auf —60° abgekühlt; hierbei scheidet sich Dipropargyl ab, das man bei —60° absaugt (GRINER). — Flüssigkeit, die bei —47° erstarrt (G., *A. ch.* [6] 26, 356). F: —6° (G.). Siedet unter normalem Druck bei 86—87° (G.); Kp: 85,4° (PERKIN, *Soc.* 67, 258); $Kp_{ca.\ 40}$: 19,5° (BRÜHL, *B.* 25, 2642). D^0: 0,8191 (G.); D_4^4: 0,8032; D_{15}^{15}: 0,7930; D_{25}^{25}: 0,7888 (P.); D_4^{20}: 0,8049 (B.). Unlöslich in Wasser, löslich in Äther usw (H.). Molekularrefraktion und -dispersion: BRÜHL, *B.* 25, 2642; 27, 1066. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 882,88 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* 52, 343). Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 67, 258. — Dipropargyl ist unter Luftausschluß bei gewöhnlicher Temp. haltbar (G.), verharzt aber beim Stehen an der Luft, schneller beim Erwärmen (H., *B.* 14, 402; vgl. ferner BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23. 195; BRÜHL, *B.* 25, 2642; LESPIEAU, VAVON, *C. r.* 148, 1332); nach einigen Tagen destilliert es aus dem Wasserbade nicht mehr völlig und explodiert beim Erhitzen auf 110—120° äußerst heftig (LESPIEAU, VAVON, *C. r.* 148, 1332). Verbindet sich äußerst heftig mit Brom zu einem Tetrabromid (H., *B.* 6, 957). Die Kupferverbindung liefert mit überschüssigem Jod die Verbindung $CI_2\colon CI\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CI\colon CI_2$ (L., V., *C. r.* 148, 1332). Beim Erhitzen von Dipropargyl mit alkoholischem Kali im Rohr auf 100° entstehen Dimethylacetylen und ein ungesättigter Äther $C_8H_{12}O$ vom Kp_{30}: 75° (FAWORSKI, *J. pr.* [2] 44, 233). Dipropargyl bildet ein Dimagnesiumderivat, das durch Einw. von CO_2 Octadiindisäure liefert (L., V., *C. r.* 148, 1332). Dipropargyl gibt mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung und mit ammoniakalischer Silberlösung Fällungen (H., *B.* 6, 958). — $Cu_2\cdot C_6H_4 + 2H_2O$. Amorpher, zeisiggelber Niederschlag (HENRY, *B.* 6, 958). Verpufft im trocknen Zustande bei 100°. — $Ag_2\cdot C_6H_4 + 2AgNO_3$. *B.* Durch Fällen von Dipropargyl mit alkoholischem $AgNO_3$ (GRINER, *A. ch.* [6] 26, 350). Niederschlag.

3. ***Hexadiin-(2.4), Dimethyldiacetylen*** $C_6H_6 = CH_3\cdot C\colon C\cdot C\colon C\cdot CH_3$. *B.* Man übergießt 16 g Allylenkupfer (im Vakuum getrocknet) mit 200 g H_2O, gießt die Lösung von 90 g rotem Blutlaugensalz hinzu und destilliert im Dampfstrome (GRINER, *A. ch.* [6] 26, 354). Beim Erhitzen von Dipropargyl mit alkoholischem Kali (FAWORSKI, *J. pr.* [2] 44, 230). — Sublimiert sehr leicht in Prismen (G.). F: 64° (G.). Kp: 129—130° (G.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (G.). — Bei der Einw. von Schwefelsäure entsteht Hexin-

(2)-on-(5) neben anderen Produkten (G.). Liefert mit alkoholischer Sublimatlösung im Rohr bei 100° Acetylpropionylmethan (G.). Verbindet sich mit Brom in CS_2 oder Chloroform zu einem Tetrabromid $C_6H_6Br_4$. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 130° entsteht ein ungesättigter Äther $C_8H_{12}O$ (Flüssig. Kp: 169—170°. Spez. Gew.: 0,8956 bei 0°.) (G.).

3. Octadiin-(3.5) $C_8H_{10} = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C \vdots C \cdot C \vdots C \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

B. Durch Oxydation der Kupferverbindung des Butins-(1) $C_2H_5 \cdot C \vdots CH$ mittels Kaliumferricyanids (DUPONT, *C. r.* **148**, 1523). — Schwach gelbliche Flüssigkeit. Kp. 163—164°. D°: 0,826. n_D: 1,4968. — Liefert bei 4-tägigem Erhitzen mit einer alkoh. Sublimatlösung im Rohr auf 100° eine geringe Menge Octandion-(3.5).

4. Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ („Leichtes Sesquiterpen aus Citronellöl") (SCHIMMEL & Co., *C.* **1899** II, 879). — Kp_{15}: 157°. Kp: 260—270° (unter Zersetzung). D^{15}: 0,8643. α_D^{15}: +1° 28′ (l = 100 mm). n_D^{15}: 1,51849.

II. Oxy-Verbindungen

(Alkohole).

Nomenklatur. Durch Austausch von Wasserstoff gegen Hydroxyl (OH) gehen aus den acyclischen Kohlenwasserstoffen Verbindungen hervor, die man mit dem Klassennamen „Alkohole" belegt, weil der gewöhnliche Alkohol der am längsten bekannte und wichtigste Vertreter dieser Körperklasse ist. Unter ihnen kann man — je nachdem das mit OH beladene Kohlenstoffatom mit einem, zwei oder drei anderen Kohlenstoffatomen verbunden ist — primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole unterscheiden (vgl. KOLBE, *A.* 132, 102). Es ist also für die

primären Alkohole die Gruppe $C—CH_2(OH)$,

sekundären „ „ „ $\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\!\!>\!CH(OH)$,

tertiären „ „ „ $\begin{matrix}C\\C\\C\end{matrix}\!\!\gt\!C(OH)$

charakteristisch; zu den primären Alkoholen rechnet man auch den einfachsten Alkohol $CH_3\cdot OH$ (Methylalkohol), der nur ein C-Atom im Molekül enthält. Vgl. S. 52—53 über die analogen Radikal-Bezeichnungen.

Alkohole mit einem Hydroxyl nennt man einwertige Alkohole, solche mit mehreren Hydroxylen mehrwertige.

Die Benennung der einzelnen einwertigen Alkohole kann man in denjenigen Fällen, in denen für das mit OH verbundene Radikal eine handliche Bezeichnung vorliegt (vgl. dazu S. 53), auf diese Radikal-Bezeichnungen stützen, z. B.

$CH_3\cdot OH$: Methyl-alkohol,
$CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$: n-Propyl-alkohol,
$(CH_3)_2CH\cdot OH$: Isopropyl-alkohol
usw.

Eine sehr gebräuchliche und zweckmäßige Nomenklatur, die auch für kompliziertere Fälle anwendbar ist, gründet sich auf die Wiedergabe der Beziehungen, in welchen der zu benennende Alkohol zum denkbar einfachsten Alkohol $CH_3\cdot OH$ (Methylalkohol) steht; für diesen hat man die kurze Bezeichnung „*Carbinol*" eingeführt, und es ergeben sich darnach Namen, wie:

$(CH_3)_2CH\cdot OH$: Dimethyl-carbinol,

$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\cdot CH_2\\(CH_3)_2CH\end{matrix}\!\!\gt\!C\cdot OH$: Methyl-äthyl-isopropyl-carbinol,

$CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$: Allyl-carbinol
usw.

Will man die Beziehung zum Stamm-Kohlenwasserstoff ausdrücken, so faßt man die Alkohole als deren *Oxy*-Substitutionsderivate auf und bildet Namen, wie:

$CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_3$: β-Oxy-propan (oder 2-Oxy-propan),
$CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$: γ-Oxy-pentan (oder 3-Oxy-pentan)
usw.

Dieses Benennungsprinzip ist namentlich für mehrwertige Alkohole (vgl. unten) sehr praktisch.

Nach der Genfer Nomenklatur erhalten die Alkohole den Namen ihres Stammkohlenwasserstoffs, gefolgt von der Endung „*ol*" (bei mehrwertigen Alkoholen „*diol*", „*triol*" usw.), z. B.

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$	: Propanol-(1),
$CH_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$	: 2-Methyl-butanol-(4),
$CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot OH$	: Propenol-(3),
$CH_3 \cdot C \vdots C \cdot CH_2 \cdot OH$	: Butin-(2)-ol-(1),
$(CH_3)_2CH \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3$	: 2-Methyl-octadien-(3.5)-ol-(7)

usw.

Den Alkoholen mit einer Doppelbindung und einem Hydroxyl ist hiernach die Endung „-enol" gemeinsam. Hieraus hat man die bequeme Klassenbezeichnung „*Enole*" gebildet (Brühl, *J. pr.* [2] **50**, 123), die man besonders häufig für diejenigen Formeln benutzt, welche OH an einem der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome selbst enthalten und demnach durch einen Bindungswechsel in die Formeln desmotroper Oxo-Verbindungen (Aldehyde oder Ketone) übergehen können, z. B.

$CH_2 : CH \cdot OH$	: Enol-Form des Acetaldehyds $CH_3 \cdot CHO$,
$CH_3 \cdot C(OH) : CH_2$	: „ „ „ Acetons $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$;

vgl. hierzu S. 35—36.

Zur Benennung der **Radikale**, welche aus Alkoholen durch Entziehung eines **direkt** an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatoms entstehen, also noch die für Alkohole charakteristische funktionelle Gruppe enthalten, wird nach den Genfer Regeln die Endung „ol" an die Bezeichnung des hydroxylfreien Radikals gehängt, z. B.:

$HO \cdot CH_2—$	: Methylol,
$HO \cdot CH_2 \cdot CH_2—$	: Äthylol

usw.

Ebenso gebräuchlich sind Benennungen wie Oxy-methyl für $HO \cdot CH_2—$, Oxy-äthyl für $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2$ — usw.

Diejenigen Radikale dagegen, welche aus den Alkoholen durch Entziehung des an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatoms sich ableiten, werden allgemein „*Alkoxyle*" genannt; die einzelnen erhalten Bezeichnungen wie folgt:

$CH_3 \cdot O—$	Methoxyl oder Methoxy,
$C_2H_5 \cdot O—$	Äthoxyl oder Äthoxy,
$C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot O—$	Propyloxy

usw.

Für **mehrwertige** Alkohole ergeben sich aus den obigen Darlegungen vielfache Benennungsmöglichkeiten, die durch die folgenden Beispiele erläutert werden:

$CH_2(OH) \cdot CH_2(OH)$	: $\alpha.\beta$-Dioxy-äthan oder Äthandiol-(1.2),
$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$	: $\alpha.\beta.\gamma$-Trioxy-butan od. Butantriol-(1.2.3),
$CH_2(OH) \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$	: $\alpha.\beta.\gamma.\delta$-Tetraoxy-$\beta$-methyl-butan oder 2-Methyl-butantetrol-(1.2.3.4)

usw.

Der einfachste zweiwertige Alkohol $CH_2(OH) \cdot CH_2(OH)$ hat den Trivialnamen „Glykol" erhalten, aus dem sich die Klassenbezeichnung „*Glykole*" für alle zweiwertigen Alkohole entwickelt hat. Je nach der gegenseitigen Stellung der Hydroxyle unterscheidet man α-Glykole oder 1.2-Glykole wie $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot (OH)$, β-Glykole oder 1.3-Glykole wie $CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH)$ usw. Zweifach-tertiäre α-Glykole, wie $(CH_3)_2C(OH) \cdot C(OH)(CH_3)_2$ werden nach ihrem einfachsten Gliede (s. Syst. No. 30) „*Pinakone*" genannt. — Der einfachste dreiwertige Alkohol $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$ besitzt den Trivialnamen „*Glycerin*".

Vier- und höherwertige Alkohole stehen in nahen Beziehungen zu den Zuckerarten und werden meist durch Trivialnamen charakterisiert, denen die Endung „*it*" gemeinsam ist, z. B. Erythrit, Arabit, Mannit. In der englischen Literatur bevorzugt man seit einiger Zeit die Endung „itol", um die Namen aller Alkohole auf „ol" ausklingen zu lassen.

Zu den mehrwertigen Alkoholen in eigentlichem Sinne werden nur diejenigen Polyhydroxyl-Derivate gerechnet, welche jedes Hydroxyl an einem anderen Kohlenstoffatom enthalten, also nicht die Hydratformen der Aldehyde, Ketone und Säuren, wie $CH_2(OH)_2$, $CH_3 \cdot C(OH)_2 \cdot CH_3$, $CH_3 \cdot C(OH)_3$ usw. Vgl. dazu S. 6—7.

Berechnung der Zahl der Klassen mehrwertiger gesättigter Alkohole und ihrer Oxydationsprodukte: Anschütz, *B.* **35**, 3457.

Als **funktionelle Derivate** der Alkohole schließen sich entsprechend unserem System (vgl. Leitsätze, S. 18ff.) an die einzelnen Alkohole zunächst diejenigen Verbindungen an, welche aus 2 Mol. Alkohol durch Anhydrosynthese sich ableiten. Man nennt diese Verbindungen, in deren Molekülen ein Sauerstoffatom zwischen zwei Kohlenwasserstoffreste

eingeschaltet ist, *Äther* und unterscheidet „*einfache*" und „*gemischte*" Äther, je nachdem die beiden Kohlenwasserstoffreste einander gleich oder voneinander verschieden sind:

$CH_3 \cdot O \cdot CH_3$: einfacher Äther,
$CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_3$: gemischter Äther.

Die einzelnen Äther benennt man gewöhnlich durch Angabe der beiden in ihnen enthaltenen Radikale, z. B.:

$CH_3 \cdot O \cdot CH_3$: Dimethyl-äther,
$CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$: Methyl-allyl-äther.

Bei den Äthern mehrwertiger Alkohole pflegt man die Namen auf diejenigen der zugrunde liegenden Alkohole zurückzuführen, z. B.:

$HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$: Glykol-monomethyläther,
$CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$: Glycerin-trimethyläther.

Zweckmäßige Namen ergeben sich auch, wenn man die Äther als Alkoxyl-Substitutionsderivate von Kohlenwasserstoffen betrachtet, z. B.:

$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$: ε-Methoxy-β-methyl-heptan,
$CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$: α.γ-Dimethoxy-β-äthoxy-propan,
$CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH_3$: α-Propyloxy-α-allyl-äthan.

Wenig Anklang hat dagegen die Genfer Bestimmung gefunden, nach der die Äther bezeichnet werden sollen durch die Namen der beiden Kohlenwasserstoffe, von denen sie sich ableiten, unter Zwischenschaltung des Wortteils „*oxy*", z. B.:

$C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$: Äthan-oxy-äthan,
$(CH_3)_2CH \cdot O \cdot C_2H_5$: Äthan-oxy-propan-(2).

Von den Äthern, welche in ihrem Molekül Kohlenwasserstoffreste durch Sauerstoffatome miteinander verknüpft enthalten, unterscheidet man diejenigen Verbindungen, in deren Molekül Sauerstoff mit der einen Valenz einen Kohlenwasserstoffrest, mit der anderen ein Säureradikal bindet, wie

$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{NO}{>}O$, $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{NO_2}{>}O$, $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{CH_3 \cdot CO}{>}O$,

als *Ester*. Gemäß unserem System folgen den einzelnen acyclischen Alkoholen nur ihre Ester mit Mineralsäuren, während diejenigen mit organischen Säuren sich an die einzelnen Säuren anschließen [vgl. Leitsätze § 4 letzter Absatz (S. 3), § 25c (S. 23)]. Bei der Benennung der einzelnen Ester kann man die Ableitung von Alkoholen oder von Säuren in den Vordergrund stellen. Im ersten Falle erhält man Namen, wie

$C_2H_5 \cdot O \cdot NO$: Äthyl-nitrit,
$NO_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO_2$: Äthylen-dinitrat;
usw.

die zweite Art der Namengebung wird durch die folgenden Beispiele erläutert:

$CH_3 \cdot O \cdot NO$: Salpetrigsäure-methylester.
$C_2H_5 \cdot O \cdot ClO_3$: Überchlorsäure-äthylester.

Von mehrbasischen Säuren können sich mehrere Arten von Estern ableiten, je nachdem die Hydroxyle des Säuremoleküls sämtlich oder nur zum Teil esterifiziert sind. Im letzteren Falle bleiben noch ionisierbare Wasserstoffatome des Säuremoleküls übrig; die Verbindungen besitzen daher noch Säurecharakter und werden als *Estersäuren* von den vollständig esterifizierten Verbindungen — den *neutralen Estern* — unterschieden. Beispiel:

$SO_2\genfrac{}{}{0pt}{}{-O \cdot C_2H_5}{-OH}$ (Estersäure),
Äthyl-schwefelsäure,
Monoäthyl-sulfat,
Schwefelsäure-monoäthylester.

$SO_2\genfrac{}{}{0pt}{}{-O \cdot C_2H_5}{-O \cdot C_2H_5}$ (neutraler Ester),
Diäthyl-sulfat,
Schwefelsäure-diäthylester.

Den funktionellen Abkömmlingen folgen nach unserem System [vgl. Leitsätze § 7 (S. 6), § 20 (S. 18)] Substitutions-Derivate, welche sich von den Alkoholen durch Austausch der an Kohlenstoff direkt gebundenen Wasserstoffatome gegen Halogen, Nitroso, Nitro oder Azido ableiten. Für sie ergeben sich die deutlichsten Namen, wenn man sie auf Kohlenwasserstoffe zurückführt und also auch die Hydroxyle als Substituenten auffaßt, oder nach dem Genfer Prinzip, z. B.

$ClCH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$: β-Chlor-α-oxy-äthan oder 2-Chlor-äthanol-(1),
$HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NO_2$: γ-Nitro-α.β-dioxy-propan od. 3-Nitro-propandiol-(1.2).

Vielfach werden auch Namen gebildet, welche den Hauptnachdruck auf Angabe des Abstandes der substituierenden von der funktionellen Gruppe durch griechische Buchstaben legen. Ein solcher Gebrauch ist sehr verbreitet und zweckmäßig bei den Substitutions-Derivaten der Oxo-Derivate und Säuren (vgl. Syst. No. 71, 152), bei denen man das dem Carbonyl bezw. Carboxyl benachbarte Kohlenstoffatom mit α bezeichnet, das nächste mit β usw. (z. B.: $ClCH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ = β-Chlor-propionsäure). Wollte man zu korrespondierenden Namen für die substituierten Alkohole kommen, so müßte man auch hier die Zählung mit demjenigen Kohlenstoffatom beginnen, das dem mit Hydroxyl verbundenen Kohlenstoffatom benachbart ist. In der Literatur wird aber gewöhnlich dieses mit OH verbundene Kohlenstoffatom selbst mit α bezeichnet, und man gelangt so zu Namen, wie

$CH_3\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot OH$: β-Chlor-propylalkohol,
$CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl$: $\beta.\beta'$-Dichlor-isopropylalkohol,

welche in Disharmonie mit den Namen entsprechend substituierter Carbonyl-Verbindungen und Säuren stehen.

Diejenigen halogenierten Alkohole, welche man von mehrwertigen Alkoholen durch partiellen Ersatz der Hydroxyle mittels der Halogene sich abgeleitet denken kann, nennt man „*Halohydrine*" dieser Polyalkohole; so erklären sich Bezeichnungen wie:

$HO\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$: Glykol-chlorhydrin,
$HO\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_2Cl$: asymm. Glycerin-dichlorhydrin,
$BrCH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2Br$: symm. Glycerin-dibromhydrin.

Nachdem die Substitutions-Derivate der Alkohole (und ihrer Äther, sowie Ester) aufgeführt sind, werden zum Schluß noch die den Alkoholen entsprechenden **Schwefelkörper** nebst ihren Abkömmlingen angereiht [vgl. Leitsätze § 10 (S. 9), § 20 (S. 18)]. Man nennt die Schwefel-Analoga der Alkohole „*Thioalkohole*", gewöhnlich aber „*Mercaptane*" (wegen ihrer Neigung zur Bildung von Quecksilberverbindungen, „corpus mercurio aptum"), nach der Genfer Nomenklatur „*Thiole*". Die einfachste Verbindung $CH_3\cdot SH$ kann also als Methylmercaptan oder als Methanthiol bezeichnet werden; auch kann man, indem man die Gruppe SH: *Sulfhydryl-* oder *Mercapto-* nennt, die Namen: Sulfhydryl-methan bezw. Mercapto-methan bilden. Die wichtigsten, weiter hierher gehörigen Verbindungstypen sind:

Sulfide (Thioäther), Beispiel : $CH_3\cdot S\cdot CH_3$, Dimethyl-sulfid,
Disulfide, „ : $CH_3\cdot S\cdot S\cdot CH_3$, Dimethyl-disulfid,
Sulfoxyde, „ : $CH_3\cdot \overset{IV}{S}O\cdot CH_3$, Dimethyl-sulfoxyd,
Sulfone, „ : $CH_3\cdot \overset{VI}{S}O_2\cdot C_2H_5$, Methyl-äthyl-sulfon,
Sulfonium-Verbindungen, „ : $(CH_3)_2(C_2H_5)\overset{IV}{S}\cdot OH$, Dimethyl-äthyl-sulfonium-hydroxyd.

Letztere Verbindungen wurden früher *Sulfin*-Verbindungen genannt; zur Endung „onium" s.: V. MEYER, *B.* **27**, 505 Anm.; BAEYER, *B.* **37**, 571.

A. Mono-oxy-Verbindungen.

(Einwertige Alkohole.)

1. Alkohole $C_nH_{2n+2}O$.

(Alkanole.)

Eigenschaften. Beziehungen zwischen Siedepunkt und Struktur: NAUMANN, *B.* **7**, 206; FLAVITSKI, *B.* **20**, 1948. Von isomeren Alkoholen hat derjenige den höchsten Siedepunkt, welcher das OH am Ende der Hauptkette enthält; je näher die Seitenkette dem Hydroxyl rückt, um so mehr sinkt der Siedepunkt (N. MENSCHUTKIN, *B.* **30**, 2784; vgl. B. N. MENSCHUTKIN, *Chem. N.* **100**, 293). — Spezifisches Gewicht der normalen Alkohole $C_nH_{2n+2}O$: ZANDER, *A.* **224**, 78. — Kryoskopisches Verhalten in Benzol: W. BILTZ, *Ph. Ch.* **29**, 249. Primäre Alkohole liefern die am stärksten ansteigenden, tertiäre Alkohole die am schwächsten ansteigenden kryoskopischen Molekularkurven. Unterscheidung verschiedenartig konstituierter Alkohole durch ihr kryoskopisches Verhalten in absoluter Schwefelsäure: ODDO, SCANDOLA, *G.* **39** II, 1. — Lichtbrechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **7**, 159; BARBIER, ROUX, *Bl.* [3] **4**, 9. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *J. pr.* [2] **31**, 505; **32**, 618. Absorptionsspektrum: SPRING, *R.* **16**, 17. — Ausfluß-Koeffizienten: GUERHOUT, *C. r.* **81**, 1025. Transpiration der Dämpfe: STEUDEL, *Ann. d. Physik* [N. F.] **16**, 383. Diffusion

in Luft, Wasserstoff und Kohlendioxyd: WINKELMANN, *Ann. d. Physik* [N. F.] **26**, **123**. — Verbrennungswärme: THOMSEN, *Thermochem. Untersuch.* **4**, 288; BERTHELOT, *A. ch.* [7] **6**, 7. Bildungswärme von Alkoholaten der Alkalimetalle: DE FORCRAND, *C. r.* **101**, 318. — Dielektrizitätskonstanten: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 303.

Verhalten. Während beim Erhitzen die tertiären Alkohole bereits im Naphthalindampf und die sekundären Alkohole im Anthracendampf in Wasser und ungesättigten Kohlenwasserstoff zerfallen, sind die primären Alkohole bei der letzteren Temperatur noch beständig (KLING, VIARD, *C. r.* **138**, 1172; *Bl.* [3] **31**, 783; vgl. auch LWOW, Ж. **17**, 276; WOLKOW, *J.* **1887**, 1243). Beim Durchleiten durch glühende Röhren liefern primäre Alkohole Aldehyde, sekundäre Alkohole Ketone in reichlicher Menge, während aus tertiären Alkoholen Olefine entstehen (IPATJEW, *B.* **34**, 597; s. ferner NEF, *A.* **318**, 187). Auch primäre Alkohole werden reichlich in Alkylene und Wasser gespalten, wenn man sie durch erhitzte Röhren leitet, welche mit „Graphitmasse" oder mit reinem Aluminiumoxyd beschickt sind (IPATJEW, *B.* **35**, 1057; **36**, 1990). Durch Erhitzen mit Tonerde unter hohem Druck wird die Bildung von Dialkyläthern begünstigt (IPATJEW, *B.* **37**, 2986). Beim Leiten über reduziertes Kupfer, das auf 300° erhitzt ist, zerfallen die primären Alkohole in Wasserstoff und den entsprechenden Aldehyd, die sekundären analog in Wasserstoff und das entsprechende Keton, die tertiären dagegen in Wasser und das entsprechende Alkylen (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **136**, 922, 983; *Bl.* [3] **33**. 263; vgl. dazu NEAVE, *C.* **1909** II, 1082). Beim Erhitzen der primären Alkohole mit Metallsalzen (besonders Stannosulfat und Eisenchlorid) erfolgt durch Abspaltung von 1 Mol. H_2O aus 2 Mol. Alkohol Bildung von Dialkyl-äthern, in den niederen Reihen aber nur mit geringer Ausbeute (ODDO, *G.* **31** I, 285, 311). Leitet man mit Luft gemischte Alkoholdämpfe über eine vorgewärmte Platinspirale, welche sich dann durch die Reaktion glühend erhält, so entstehen aus primären und sekundären Alkoholen die Aldehyde bezw. Ketone der gleichen Kohlenstoffzahl, aus tertiären Alkoholen Ketone niederer Kohlenstoffzahl (TRILLAT, *C. r.* **132**, 1227, 1495; *Bl.* [3] **29**, 35).

Manche höhere Alkohole (Amylalkohol, Cetylalkohol) leuchten bei der Oxydation durch Luft und festes Kali oder durch Luft und Wasserstoffsuperoxyd. Zugabe von Chlor, Chlorwasser, Brom + KBr, Jod + KI usw. ruft bei den meisten Alkoholen mehr oder weniger helles Leuchten hervor (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 76).

Systematische Untersuchung der Einw. von Chlor auf primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole: BROCHET, *A. ch.* [7] **10**, 134, 289, 381.

Mit Sauerstoffsäuren bilden die Alkohole Ester. Der Prozeß der Esterbildung ist in bezug auf die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Struktur der Alkohole ausführlich von N. MENSCHUTKIN (*A.* **195**, 334; **197**, 193; *Ph. Ch.* **1**, 611; *B.* **30**, 2783) für den Fall der Essigsäureester, von MICHAEL und WOLGAST (*B.* **42**, 3157) für den Fall der Trichloressigsäureester untersucht worden. Hierbei hat es sich herausgestellt (vgl. dazu B. N. MENSCHUTKIN, *B.* **42**, 4020; *Chem. N.* **100**, 294), daß bei normaler Struktur der C-Kette sekundäre Alkohole langsamer als isomere primäre esterifiziert werden, und daß Verzweigung der C-Kette und Annäherung der Seitenkette an das Hydroxyl die Esterifikationsgeschwindigkeit herabsetzt. — Mit der Esterbildung kann die Umwandlung von Alkoholen durch Halogenwasserstoffsäuren in Alkyl-halogenide verglichen werden; Untersuchungen über das Verhalten verschiedener Alkohole bei dieser Reaktion: VILLIERS, *A. ch.* [5] **21**, 107; [7] **29**, 572.

Desinfizierende Wirkung von Alkoholen der Reihe $C_nH_{2n+2}O$: WIRGIN, *C.* **1904** II, 55. Bestimmung der hämolytischen Wirkung: FÜHNER, NEUBAUER, *C.* **1906** II, 137; *A. Pth.* **56**, 333; FÜHNER, *C.* 1907 II, 1000; Bestimmung der Giftigkeit durch Bluthämolyse: VANDEVELDE, *Ch. Z.* **29**, 565; **30**, 296; *C.* **1906** II, 74; **1907** II, 1000.

Quantitative Bestimmung von Alkoholen durch Überführung in ihre Essigsäureester mittels Essigsäureanhydrids + Pyridins: VERLEY, BÖLSING, *B.* **34**, 3354.

Ermittlung des Molekulargewichts von Alkoholen durch Überführung in ihre Essigsäureester und Bestimmung der diesen Estern zukommenden „Verseifungszahl": BENEDIKT, ULZER, *M.* 8, 43.

Die *Unterscheidung von primären, sekundären und tertiären Alkoholen* kann man auf mehrere der oben erwähnten Unterschiede stützen, z. B. auf das kryoskopische Verhalten, das Verhalten beim Erhitzen im Naphthalin- und Anthracendampf, das Verhalten beim Überleiten über erhitztes Kupfer. Vgl. auch S. 56 die Zitate für Unterscheidung primärer, sekundärer und tertiärer Nitrokörper. — Colorimetrische Unterscheidung der primären Alkohole von den sekundären und tertiären durch p-Phenylhydrazinsulfonsäure: WACKER, *B.* **42**, 2675. — Tertiäre Alkohole liefern beim Erwärmen mit einer Lösung aus 50 g HgO, 200 ccm H_2SO_4 + 1000 ccm H_2O gelbe bis rötliche Niederschläge, welche beim Sieden in weißes Mercurosulfat übergehen. Die Reaktion beruht darauf, daß die Alkohole zunächst

zu Äthylenkohlenwasserstoffen dehydratisiert werden. Alkohole, welche hierzu nicht fähig sind, z. B. Triphenylcarbinol, geben daher die Reaktion nicht. Die Ester der Alkohole verhalten sich wie diese selbst (DENIGÈS, *C. r.* **126**, 1277; s. ferner *A. ch.* [8] **18**, 155).

Alkoholate werden die Metallderivate der Alkohole genannt, wie $C_2H_5\cdot ONa$, $(C_2H_5\cdot O)_2Ba$ usw. Die normalen primären Alkohole (mit Ausnahme des Methylalkohols) reagieren beim Erhitzen mit ihren Natriumderivaten auf höhere Temperatur unter Bildung von primären Alkoholen der gleichen Reihe, aber der doppelten Kohlenstoffzahl; aus Äthylalkohol und Natriumäthylat entsteht also z. B. Butylalkohol; diese Reaktion verläuft in den höheren Reihen leichter als in den niederen (GUERBET, *A. ch.* [7] **27**, 102). Die analoge Reaktion kann auch vollzogen werden zwischen einem Alkohol und dem Natriumderivat eines anderen Alkohols (z. B. Bildung von Nonylalkohol aus Heptylalkohol und Natriumäthylat) (G., *C. r.* **135**, 172).

Dialkyläther. Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Bildung von Dialkyläthern aus Alkyljodiden und Natriumalkoholaten: HECHT, CONRAD, *Ph. Ch.* **3**, 450; HECHT, CONRAD, BRÜCKNER, *Ph. Ch.* **4**, 273; CONRAD, BRÜCKNER, *Ph. Ch.* **4**, 631; STEGER, *R.* **18**, **34**; LOBRY DE BRUYN, STEGER, *R.* **18**, 311; LOBRY DE BRUYN, TIJMSTRA BZ., *Ph. Ch.* **50**, 436. Untersuchungen über die Bildungsgeschwindigkeit von Dialkyläthern bei der Umsetzung von Benzolsulfonsäureäthylester mit verschiedenen Alkoholen: SAGREBIN, *C.* **1899** I, 1059; *Ph. Ch.* **34**, 149; N. MENSCHUTKIN, *C.* **1899** I, 1061; ROSENFELD-FREIBERG, *C.* **1902** II, 86. Vergleichende Untersuchungen über die Bildung von Dialkyläthern durch Erhitzen von verschiedenen Alkoholen mit verschiedenen Metallchloriden oder -sulfaten: ODDO, *G.* **31** I, 285. — Siedepunkts-Regelmäßigkeiten: DOBRINER, *A.* **243**, 11; WALKER, *Soc.* **65**, 193. Spezifisches Gewicht: DOBRINER, *A.* **243**, 16. Lichtbrechungsvermögen: BARBIER, ROUX, *Bl.* [3] **4**, 614. — Zersetzung durch hohe Temperaturen: TISCHTSCHENKO, *C.* **1900** I, 586. Vergleichende Untersuchungen über das Verhalten gemischter Äther bei der Spaltung mit Jodwasserstoff ($R\cdot O\cdot R' + HI = RI + HO\cdot R'$ bezw. $= R\cdot OH + R'I$): SILVA, *B.* **8**, 1352; **9**, 852; *A. ch.* [5] **7**, 429; LIPPERT, *A.* **276**, 197; MAMONTOW, *C.* **1897** II, 408; MICHAEL, *J. pr.* [2] **64**, 102.

Alkylschwefelsäuren. Über Bildungswärme und Neutralisationswärme der Alkylschwefelsäuren $R\cdot O\cdot SO_2\cdot OH$ s. BERTHELOT, *A. ch.* [5] **9**, 307.

Alkylnitrate. Magnetisches Drehungsvermögen von Alkylnitraten: PERKIN, *Soc.* **55**, 682. — Vergleichende Untersuchungen über das Verhalten von Salpetersäureestern bei der Verseifung: VIGNON, BAY, *C. r.* **135**, 507; NEF, *A.* **309**, 181; KLASON, CARLSON, *B.* **40**, 4183; CARLSON, *B.* **40**, 4192.

Aliphatische Mercaptane. Zur Bestimmung durch Oxydation zum Disulfid mittels $\frac{n}{10}$-Jodlösung vgl.: KLASON, CARLSON, *B.* **39**, 740.

Dialkylsulfide. Dialkyl-sulfide C_2H_6S bis $C_{12}H_{26}S$ finden sich im Petroleum von Ohio (MABERY, SMITH, *Am.* **13**, 233).

Sulfoniumsalze (Sulfiniumsalze). Über die Geschwindigkeit der Bildung von Trialkyl-sulfoniumjodiden durch Vereinigung von Dialkylsulfiden mit Alkyljodiden s. CARRARA, *G.* **24** II, 68. — Spezifisches Gewicht der Doppelsalze von Sulfoniumchloriden in festem Zustand: STRÖMHOLM, *J. pr.* [2] **66**, 524, 538.

---

1. Methanol, Carbinol, Methylalkohol (Holzgeist) $CH_4O = CH_3\cdot OH$.

Vorkommen, Bildung, Darstellung.

V. In den Früchten von Heracleum-Arten (GUTZEIT, *J.* **1879**, 905; *A.* **240**, 243). In der Kalmuswurzel (GEUTHER, *A.* **240**, 109). Im Wiesengras und in den Blättern verschiedener Bäume (Kastanien, Linden, Ahorn, Schwarzpappel) (LIEBEN, *M.* **19**, 353). In einigen ätherischen Ölen, z. B. Kümmelöl (SCHIMMEL & Co., *C.* **1899** II, 880). Mehrfach in Esterform, z. B. an Salicylsäure gebunden im Gaultheriaöl (CAHOURS, *A.* **48**, 60).

B. Aus Methan durch Oxydation mit Luft unter Verwendung einer Kontaktmasse, z. B. Kupfer (GLOCK, D. R. P. 109014; *C.* **1900** II, 304) oder Borke (Sauerstoffindustrie HAUSMANN, D. R. P. 214155; *C.* **1909** II, 1510). — Durch Überleiten von Formaldehyd in Gegenwart von Wasserstoff über reduziertes Nickel bei 90° (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **137**, 302). Aus Formaldehyd neben Ameisensäure durch Erhitzen mit MgO oder durch Einw. mäßig starker Alkalilaugen (TOLLENS, *B.* **16**, 919; vgl. LÖW, *B.* **21**, 270) schon bei ge-

wöhnlicher Temp. (DELÉPINE, *Bl.* [3] **17**, 939; LIEBEN, *M.* **22**, 302). Diese Bildung erfolgt auch durch Wasser allein bei 200° (DELÉPINE, *Bl.* [3] **15**, 998). Bei der Reaktion von 1 Vol. CO mit 2 Vol. Wasserstoff unter der Einw. der Elektrizität im Ozonisator (SOLVAY, SLOSSE, *C.* **1898** II, 421). — Durch Elektrolyse des Natriumacetates bei Gegenwart von $NaClO_4$ oder Na_2SO_4, sowie von Kaliumacetat bei Gegenwart von Kaliummono- oder -dicarbonat (HOFER, MOEST, *A.* **323**, 286; M., D. R. P. 138442; *C.* **1903** I, 370). — Bei der trocknen Destillation des ameisensauren Calciums (LIEBEN, PATERNÒ, *A.* **167**, 293; FRIEDEL, SILVA, *J.* **1873**, 526). Bei der trocknen Destillation des Holzes (DUMAS, PELIGOT, *A.* **15**, 1). Der Methylalkohol entsteht hierbei aus der inkrustierenden Substanz, nicht aus der Cellulose; reine Cellulose liefert keinen Methylalkohol (BÜTTNER, WISLICENUS, *J. pr.* [2] **79**, 233). Tritt auch unter den Destillationsprodukten der Braunkohle auf und findet sich im Schweelwasser (ROSENTHAL, *Z. Ang.* **14**, 665). Bei der trocknen Destillation der Schlempe aus Runkelrübenmelasse (VINCENT, *Bl.* [2] **27**, 148). — Tritt als Begleitprodukt des Äthylalkohols auf bei der freiwilligen Gärung von Rohrzuckersaft in den Tropen (MARCANO, *C. r.* **108**, 955). Bei der Gärung der Säfte von Johannisbeeren, Pflaumen, Kirschen, Äpfeln und von Weintrauben, wenn letztere mit dem Kamm vergoren werden (WOLFF, *C. r.* **131**, 1323).

Darst. Das bei der trocknen Destillation des Holzes erhaltene wäßrige Destillat, der rohe „Holzessig", wird destilliert. Man leitet die sich entwickelnden Dämpfe durch Kalkmilch, wodurch sie von Essigsäure befreit werden. Das so erhaltene Destillat, der rohe Holzgeist, enthält neben Methylalkohol noch viele andere Stoffe, besonders Aceton (nebst Homologen und Kondensationsprodukten), ferner z. B. Acetaldehyd, Methylacetat, Dimethylacetal, Allylalkohol (vgl. GRODZKI, KRÄMER, *B.* **7**, 1492; **9**, 1920). Er wird mit Wasser verdünnt, wodurch ölige Verunreinigungen ausgeschieden werden. Darauf destilliert man über Kalk zur Verseifung des Methylacetats. Zur weiteren Reinigung dient Behandlung mit schwachen Oxydationsmitteln, Filtration des mit Wasser verdünnten Prod. über Kohle und fraktionierte Destillation in Kolonnenapparaten. Nach FARKAS (D. R. P. 166360; *C.* **1906** I, 616) ist es vorteilhaft, die durch Kalkmilch geleiteten Rohholzgeistdämpfe noch durch warme Alkalilaugen von 15—20° Bé und durch geschmolzene Stearinsäure zu leiten, wodurch teerige, schwere und leichte Öle zurückgehalten werden.

Zur Darst. von aldehydfreiem Methylalkohol vgl. SZILÁRD, *Z. El. Ch.* **12**, 393.

Entwäßrung des Methylalkohols durch metallisches Natrium: CRISMER, *C.* **1904** I, 1479, durch Calciummetall: GYR, *B.* **41**, 4322.

Zur Darst. von reinem Methylalkohol aus dem käuflichen Produkt führt man den Alkohol zunächst in einen Ester, z. B. Oxalsäuredimethylester (WÖHLER, *A.* **81**, 376; GRODZKI, KRÄMER, *B.* **7**, 1494), Benzoesäuremethylester (CARIUS, *A.* **110**, 210) oder Ameisensäuremethylester (GRODZKI, KRÄMER, *B.* **9**, 1928) über und verseift dann den reinen Ester. — Nach REGNAULD, VILLEJEAN (*A. ch.* [6] **4**, 431) erhält man reinen Methylalkohol durch Auflösen von 1 Tl. Jod in 10 Tln. käuflichem Holzgeist, Zusatz von Natronlauge bis zur Entfärbung und Destillation. — Darst. reinsten Methylalkohols aus Kaliummethylsulfat: KLASON, NORLIN, *C.* **1906** II, 1480.

Physikalische Eigenschaften des Methylalkohols.

Methylalkohol ist eine dem Äthylalkohol ähnliche mit blaßblauer, nicht leuchtender Flamme brennbare Flüssigkeit. In reinem Zustande besitzt er keinen Geruch (LOOMIS, *Ph. Ch.* **32**, 589; KLASON, NORLIN, *C.* **1906** II, 1480). Methylalkohol ist farblos, erscheint aber bei durchfallendem Lichte in dicken Schichten blau gefärbt (SPRING, *C.* **1896** II, 75; **1908** I, 1041). — F: —93,9° (LADENBURG, KRÜGEL, *B.* **33**, 638), —94° (CARRARA, COPPADORO, *G.* **33** I, 343), —97,8° (GUTTMANN, *Soc.* **87**, 1040). — Kp_{763}: 64,8° (R. SCHIFF, *A.* **220**, 100); $Kp_{766,74}$: 64,70°; $Kp_{733,98}$: 64,23° (LOOMIS, *Ph. Ch.* **32**, 589); $Kp_{754,6}$: 66° (CARRARA, COPPADORO, *G.* **33** I, 341); Kp_{760}: 64,7° (YOUNG, FORTEY, *Soc.* **81**, 719), 64,56° (GYR, *B.* **41**, 4326). — D_4^0: 0,81000 (YOUNG, FORTEY, *Soc.* **81**, 719); D_4^{10}: 0,80065; D_4^{20}: 0,79133 (LOOMIS, *Ph. Ch.* **32**, 589); $D_{4\,vac}^0$: 0,80999; $D_{4\,vac}^{10}$: 0,80069; $D_{4\,vac}^{20}$: 0,79134; $D_{4\,vac}^{30}$: 0,78184; D_{15}^{15}: 0,796472 (KLASON, NORLIN, *C.* **1906** II, 1480); D_4^{15}: 0,79598; D_4^{20}: 0,79140 (CRISMER, *C.* **1904** I, 1479); D_4^{24}: 0,7923 (CARRARA, COPPADORO, *G.* **33** I, 341); $D_{4\,vac}^{25}$: 0,7913; $D_{4\,vac}^0$: 0,8141 (WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 217); D_{15}^{15}: 0,79647 (GYR, *B.* **41**, 4326). — $n_\alpha^{14,5}$: 1,32948; $n_D^{14,5}$: 1,33118; $n_\gamma^{14,5}$: 1,33801; Molekularrefraktion und -dispersion: BRÜHL, SCHRÖDER, *Ph. Ch.* **50**, 10; **51**, 520; n_α^{20}: 1,32886; n_β^{20}: 1,33425; n_γ^{20}: 1,33747 (LANDOLT, *Ann. d. Physik* **122**, 548); $n_\alpha^{17,4}$: 1,3281; $n_D^{17,4}$: 1,3297; $n_\gamma^{17,4}$: 1,3365; Molekularrefraktion: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* **10**, 317; n_D^{25}: 1,32761; Molekularrefraktion: WALDEN, *Ph. Ch.* **59**, 395. Absorptionsspektrum: SPRING, *R.* **16**, 1.

Verhalten zu Lösungsmitteln und Verhalten als Lösungsmittel s. S. 275 u. 276.

REGNAULT (*J.* **1860**, 39) bestimmte die Dampftension bei —20° bis +155°. Seine Resultate können durch die Formel: $\log F = a + b \cdot \alpha^t$ (*J.* **1863**, 68) wiedergegeben werden,

wo F = Spannkraft der Dämpfe (in Millimetern Quecksilberhöhe ausgedrückt), a = 5,3214897, b = —4,3206220, log α = 1,9969288, t = T + 14 (T = Temperatur des Dampfes). RICHARDSON (*Soc.* **49**, 762) bestimmte die Dampftension bei —10° bis +66°; seine Resultate stimmen mit denen REGNAULTS ziemlich überein. Vgl. auch KONOWALOW, *Ann. d. Physik* [2] **14**, 40. Dampfdruck bei 0° bis 65°: DITTMAR, FAWSITT, *Ph. Ch.* **2**, 650. — Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte: R. SCHIFF, *A.* **223**, 69. Kompressibilität, Oberflächenspannung: RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* **61**, 452; *Am. Soc.* **30**, 10. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 395; TRAUBE, *B.* **42**, 2186; *Ann. d. Physik* [4] **22**, 540; *Ph. Ch.* **68**, 293. — Viscosität: THORPE, RODGER, *Transact. Royal Soc. A* **185**, 530; BRILLOUIN, *A. ch.* [8] **18**, 205; WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 217; HERZ, ANDERS, *Z. a. Ch.* **52**, 169; GETMAN, *Am. Soc.* **30**, 1078. — Latente Verdampfungswärme: 292,22 (JAHN, *Ph. Ch.* **11**, 790), 262,2 (BROWN, *Soc.* **83**, 991). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck für flüssigen Methylalkohol: 170,6 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **40**, 343), für Methylalkohol-Dampf: 182,23 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 343). Spez. Wärme bei 19°: 0,603 (WALDEN, *Ph. Ch.* **58**, 487); bei 20°: 0,600 (TIMOFEJEW, *C.* **1905** II, 429). Spez. Wärmen bei verschiedenen Temperaturen: BOSE, *C.* **1907** I, 234; *Ph. Ch.* **58**, 589. — Schallgeschwindigkeit im Dampfe: STEVENS, *Ann. d. Physik* [4] **7**, 320. — Kritische Temperatur: 241,9° (SCHMIDT, *A.* **266**, 287), 240,5° (CRISMER, *C.* **1904** I, 1479), 240,2° (CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* **49**, 207). Assoziation beim kritischen Punkt: FRIDERICH, *C.* **1906** II, 82.

Magnetische Rotation: PERKIN, *J. pr.* [2] **31**, 505; SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* **11**, 785; THOUVENOT, MULLER, *C. r.* **149**, 33. Magnet. Suszeptibilität: HEINRICH, *C.* **1900** II, 156; MESLIN, *C. r.* **140**, 237; BURTON, PHILLIPS, *C.* **1906** II, 94; PASCAL, *Bl.* [4] **5**, 1113. Dielektrizitätskonstante: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* **10**, 316; DEWAR, FLEMING, *C.* **1897** II, 564; DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309; ABEGG, SEITZ, *Ph. Ch.* **29**, 246; MERCZYNG, *C. r.* **149**, 981. Dielektrizitätskonstante des Dampfes: BÄDEKER, *Ph. Ch.* **36**, 327. Dielektrische Kohäsion: BOUTY, *C. r.* **131**, 503. Elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309; O. v. BAEYER, *Ann. d. Physik* [4] **17**, 51. Elektrokapillare Funktion: GOUY, *C. r.* **132**, 823; *A. ch.* [8] **8**, 306; **9**, 129, 133, 135. Elektrische Leitfähigkeit: CARRARA, *G.* **27** I, 422; CARRARA, LEVI, *G.* **32** II, 42; WALDEN, *Ph. Ch.* **46**, 131. Elektrisches Leitvermögen in flüssiger Bromwasserstoffsäure: ARCHIBALD, *Am. Soc.* **29**, 665, in absoluter Schwefelsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **61**, 299. Kryoskopisches Verhalten in H_2SO_4 s. unten. Ionisation des Dampfes durch Radiumstrahlen: KLEEMAN, *C.* **1907** II, 127.

Methylalkohol in Mischung und als Lösungsmittel.

Mit Wasser ist Methylalkohol in jedem Verhältnis mischbar. Wärmetönung beim Mischen mit Wasser: DUPRÉ, *J.* **1872**, 56; BOSE, *C.* **1906** II, 595; **1907** I, 234; *Ph. Ch.* **58**, 597. — Siedepunkte von Methylalkohol-Wasser-Gemischen: DUPRÉ, *J.* **1872**, 56. Im Gegensatz zu seinen Homologen bildet Methylalkohol mit Wasser keine konstant siedende Mischung (YOUNG, FORTEY, *Soc.* **81**, 719). — Beim Mischen mit Wasser tritt Kontraktion ein. Spezifische Gewichte von Methylalkohol-Wasser-Gemischen: DUPRÉ, *J.* **1872**, 57; DUCLAUX, *A. ch.* [5] **13**, 87; TRAUBE, *B.* **19**, 879; DITTMAR, FAWSITT, *Fr.* **29**, 83; HERZ, ANDERS, *Z. a. Ch.* **55**, 273. Dichte und Refraktion von Methylalkohol-Wasser-Gemischen: GETMAN, WILSON, *Am.* **40**, 478. Zusammendrückbarkeit von Methylalkohol-Wasser-Gemischen: DUPRÉ, *J.* **1872**, 57. — Kapillare Steighöhe von Methylalkohol-Wasser-Gemischen: DUPRÉ, *J.* **1872**, 56. Viscosität von Methylalkohol-Wasser-Gemischen: J. TRAUBE, *B.* **19**, 879; DUNSTAN, *Soc.* **85**, 824; *Ph. Ch.* **49**, 595; D., THOLE, *Soc.* **95**, 1559; GETMAN, *C.* **1906** II, 1813; HERZ, ANDERS, *Z. a. Ch.* **52**, 169; **55**, 273. — Spez. Wärme von Methylalkohol-Wasser-Gemischen: A. DUPRÉ, *J.* **1872**, 55.

Wärmetönung beim Mischen von Methylalkohol mit verschiedenen organischen Flüssigkeiten: TIMOFEJEW, *C.* **1905** II, 429. Temperaturveränderung beim Mischen mit CH_3I: HOLMES, SAGEMAN, *Soc.* **95**, 1941. Mischungswärmen beim Mischen mit Äthyl- oder mit n-Propylalkohol: BOSE, *C.* **1907** I, 234; *Ph. Ch.* **58**, 597. Innere Reibung von Methylalkohol-Äthylalkohol-Gemischen: HERZ, KUHN, *Z. a. Ch.* **58**, 160. Volumen von Methylalkohol-Äther-Gemischen: CENTNERSZWER, ZOPPI, *Ph. Ch.* **54**, 693. Kritische Temperaturen von Methylalkohol-Äther-Gemischen: CENTNERSZWER, ZOPPI, *Ph. Ch.* **54**, 700. Viscosität von Methylalkohol-Benzol-Gemischen: FINDLAY, *Ph. Ch.* **69**, 208. Spezifische Wärme der Gemische mit Benzol, Toluol, Chloroform und Anilin: SCHRÖDER, *C.* **1908** II, 479. Kontraktion beim Mischen von Methylalkohol mit Anilin: HOLMES, SAGEMAN, *Soc.* **95**, 1935.

Assoziationsgrad des Methylalkohols: CARRARA, FERRARI, *G.* **36** I, 422. Kryoskopisches Verhalten in Benzol: AUWERS, *Ph. Ch.* **12**, 691, in absoluter Schwefelsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **61**, 283; **65**, 47; ODDO, SCANDOLA, *G.* **39** II, 12. Kryoskopisches Verhalten in Anilin- und Dimethylanilinlösung: AMPOLA, RIMATORI, *G.* **27** I, 47, 58. Molekulare Siedepunktserhöhung des Methylalkohols: 8,4 (JONES, *Ph. Ch.* **31**, 124).

Lösungsvermögen für verschiedene Salze: WALDEN, *Ph. Ch.* 55, 683. Löslichkeit von KCl, KBr und KI in Methylalkohol-Wassergemischen: H., A., *Z. a. Ch.* 55, 273. Absoluter Methylalkohol löst etwas amorphen, wasserfreien Kupfervitriol mit blaugrüner Farbe, nicht aber den durch Wasseraufnahme krystallinisch gewordenen Kupfervitriol (KLEPL, *J. pr.* [2] 25, 526). Löslichkeit von $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgI_2, $Hg(CN)_2$ in absolutem und wäßrigem Methylalkohol: HERZ, ANDERS, *Z. a. Ch.* 52, 165. Löslichkeit von $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgI_2 in absol. Methylalkohol und in Gemischen von Methylalkohol und Äthylalkohol: H., K., *Z. a. Ch.* 58, 161. Methylalkohol vermag erhebliche Mengen der Hydrate des Nickelsulfats ($NiSO_4+7H_2O$, $NiSO_4+6H_2O$, $NiSO_4+4H_2O$), wie auch des Nickelsulfatalkohydrats ($NiSO_4+3H_2O+3CH_3\cdot OH$) aufzulösen (LOBRY DE BRUYN, *R.* 22, 407). Alkoholat-Bildung verschiedener Salze in methylalkoholischer Lösung: JONES, MC MASTER, *Am.* 35, 316. Lösungswärme einiger Elektrolyte in Methylalkohol: WALDEN, *Ph. Ch.* 58, 492. Absorptionsspektrum von Kobalt-, Kupfer- und Neodymsalzen in Methylalkohol und in dessen Mischungen mit Wasser: JONES, UHLER, *Am.* 37, 244; JONES, ANDERSON, *Am.* 41, 198; JONES, ANDERSON, *Am.* 41, 290. Brechungsexponenten von Lösungen von Elektrolyten in Methylalkohol: CHÉNEVEAU, *C. r.* 142, 1520; *A. ch.* [8] 12, 320. Viscosität der Lösungen von KI in Methylalkohol: GETMAN, *Am. Soc.* 30, 1078. Kritische Temperaturen dieser Lösungen: CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* 61, 362; 69, 61. Ionisierungsvermögen des Methylalkohols: COFFETTI, *G.* 33 I, 56; WALDEN, *Ph. Ch.* 54, 135. Überführungszahlen, Leitfähigkeit und innere Reibung verschiedener Salze in Methylalkohol und in seinen Mischungen mit Wasser, Alkohol und Aceton: CARRARA, *G.* 33 I, 241; DEMPWOLFF, *C.* 1904 II, 1376; DUTOIT, *Z. El. Ch.* 12, 642; STENQUIST, *Z. El. Ch.* 12, 860; JONES, LINDSAY, CARROLL, *Ph. Ch.* 56, 129; J., ROUILLER, *Am.* 36, 427; J., BINGHAM, *Am.* 34, 481; *Ph. Ch.* 57, 193; J., MC MASTER, *Am.* 36, 325; *Ph. Ch.* 57, 257; J., VEAZEY, *Ph. Ch.* 61, 641; SCHUKOW, *C.* 1909 I, 1452. Elektrische Osmose in Methylalkohol: BAUDOUIN, *C. r.* 138, 898, 1165. Potentialmessungen in Lösungen von Methylalkohol: NEUSTADT, ABEGG, *Ph. Ch.* 69, 486.

Chemisches Verhalten des Methylalkohols.

Methylalkohol bleibt beim Durchleiten durch 900° heiße Glas- oder Porzellanröhren fast unverändert (IPATJEW, *B.* 35, 1055). Durch die Gegenwart von Kontaktsubstanzen wird aber die Zersetzungstemperatur bedeutend herabgesetzt. Leitet man Methylalkohol-Dampf durch ein auf 600° erhitztes Eisenrohr, so erfolgt fast vollständige Zersetzung, hauptsächlich in der Richtung: Wasserstoff und Formaldehyd; der Formaldehyd unterliegt aber weiter der Kontaktwirkung des Eisens und wird in Wasserstoff und Kohlenoxyd zerlegt. Als Reaktionsprodukte treten ferner auf etwas Wasser, Methan und Kohle, aber keine Äthylenkohlenwasserstoffe. Die gasförmigen Reaktionsprodukte bestehen bei dieser Reaktion zu 70 % aus Wasserstoff, zu 24,6 % aus Kohlenoxyd, zu 4,5 % aus Methan (I., *B.* 35, 1056). Leitet man hingegen Methylalkohol durch eine aus Graphitmasse hergestellte, auf 650—680° erhitzte Röhre, so erfolgt die Zersetzung nicht in der Richtung der Formaldehydbildung, dagegen treten Äthylenkohlenwasserstoffe auf; die gasförmigen Reaktionsprodukte bestehen zu 45,2 % aus Wasserstoff, zu 39,2 % aus Methan, zu 12,8 % aus Kohlenoxyd und zu 2,8 % aus Äthylenkohlenwasserstoffen (I., *B.* 35, 1060). Leitet man Methylalkohol-Dämpfe bei 440° über Bäckerkohle (braise de boulanger), die zuvor bei Rotglut ausgeglüht worden ist, so führt die Zersetzung hauptsächlich zur Bildung von Wasserstoff und Formaldehyd bezw. Methan (LEMOINE, *C. r.* 146, 1362; *Bl.* [4] 3, 937). Beim Leiten von Methylalkohol-Dampf über erhitzten Zinkstaub zerfällt der Methylalkohol glatt in Kohlenoxyd und Wasserstoff, in sehr kleinen Mengen tritt Methan auf (JAHN, *B.* 13, 983). Methylalkohol wird durch Überleiten über fein verteiltes Kupfer bei Temperaturen von 200° ab glatt in Wasserstoff und Formaldehyd gespalten. Bei 300° sind $^1/_7$, bei 400° $^3/_4$ des gebildeten Aldehyds wieder zersetzt. In Gegenwart von fein verteiltem Nickel tritt die Bildung von Formaldehyd bei 180° ein, doch werden $^2/_3$ des gebildeten Aldehyds sofort wieder zersetzt. In Gegenwart von Platinschwamm wird der Methylalkohol bei 250° unter intermediärer Bildung von Formaldehyd fast vollständig in Kohlenoxyd und Wasserstoff gespalten (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* 136, 922). Zerfällt durch Überleiten über Tonerde bei 300°, über Thorerde oder Titanoxyd bei 350° nahezu ausschließlich in Wasser und Dimethyläther (SENDERENS, *C. r.* 148, 928; *Bl.* [4] 5, 480), über Chromoxyd oder blaues Wolframoxyd oberhalb 300° sowohl in Dimethyläther wie in Formaldehyd bezw. CO und H_2. Blaues Molybdänoxyd, V_2O_3, PbO, SnO, CdO, Fe_2O_3 liefern bei 350° fast nur die Zersetzungsprodukte CO und H_2 des primär entstehenden Formaldehyds (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 148, 1735). Beim Leiten von Methylalkohol-Dämpfen durch ein mit Bimsstein gefülltes, auf 610—630° erhitztes Verbrennungsrohr entsteht Formaldehyd, neben Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan (NEF, *A.* 318, 196), über Bimsstein und P_2O_5 bei 400—440° entstehen Wasserstoff, Methan und viel Kohle (N., *A.* 318, 197), über $ZnCl_2$ und Bimsstein bei 400—420° entstehen Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan (N., *A.* 318, 197). Beim Auftropfen von Methylalkohol auf erhitztes Zinkchlorid

entstehen hauptsächlich gasförmige Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}, neben etwas Hexamethylbenzol (Le Bel, Greene, *J.* 1878, 388). Zersetzung von Methylalkohol bei hohen Temperaturen und Drucken in Gegenwart von Eisen: Ipatjew, *B.* 37, 2977; *C.* 1904 II, 1020. Zersetzung beim Leiten über Calciumcarbid bei 500°: Lefebvre, *C. r.* 132, 1222. Methylalkohol liefert bei der Zers. mit dem Kohlenlichtbogen Ameisensäure, ca. 35 % Methan, 45 % Wasserstoff, geringere Mengen CO_2, CO und Acetylen; bei der Anwendung glühender Metalldrähte entstehen Ameisensäure, wenig Polyoxymethylen, ca. 72 % Wasserstoff, 20 % Kohlenoxyd, 6,5 % Methan und Spuren von CO_2 (Loeb, *B.* 34, 917). Verhalten bei Einw. der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: Berthelot, *C. r.* 126, 616. Zersetzung durch elektrische Schwingungen: v. Hemptinne, *Ph. Ch.* 25, 285. Methylalkohol-Dampf zerfällt unter dem Einfluß elektrischer Entladungen von hoher Frequenz in Kohlenoxyd und Wasserstoff; daneben entstehen Methan, Acetylen und Äthylen (Jackson, Northall-Laurie, *Soc.* 89, 1192).

Grenze der Brennbarkeit des Methylalkohols: Pelet, Jomini, *Bl.* [3] 27, 1210. Entflammungstemperatur: Raikow, *Ch. Z.* 26, 436. Methylalkohol ist im allgemeinen weniger oxydierbar als Äthylalkohol (Lobry de Bruyn, *B.* 26, 268; R. Meyer, Hartmann, *B.* 38, 3957). Durch Überleiten von Methylalkohol mit Luft über schwach glühendes Platin (A. W. Hofmann, *A.* 145, 357; Tollens, *B.* 15, 1629; Trillat, *Bl.* [3] 29, 36) oder Kupfer (Loew, *J. pr.* [2] 33, 321) entsteht Formaldehyd. Vgl. ferner zur Umwandlung von Methylalkohol-Luftgemischen in Formaldehyd mit Hilfe von Kontaktsubstanzen Orlow, *C.* 1908 I, 114, 1155; II, 1499. Auch der weißglühende Mantel des Gasglühlicht-Strumpfes kann für die Oxydation des Methylalkohols mit Luft zu Formaldehyd als Katalysator dienen (Mason, Wilson, *C.* 1906 I, 394). Methylalkohol wird unter dem Einfluß der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Sauerstoff zu Formaldehyd oxydiert (Comanducci, *C.* 1909 I, 1530). Oxydation zu Formaldehyd und Ameisensäure durch Ozon: Otto, *A. ch.* [7] 13, 128; vgl. Harries, *B.* 36, 1936. Oxydation des Methylalkohols bei der Siedetemperatur in Gegenwart von Kupfer: Duchemin, Dourlen, *C. r.* 139, 681. — Beim Einleiten von feuchtem Chlor in abgekühlten, reinen Methylalkohol entstehen: Formaldehyd, Polyoxymethylen, Dichlordimethyläther $(CH_2Cl)_2O$, HCl und CO (Brochet, *A. ch.* [7] 10, 294). Einw. von $FeCl_3$ im Sonnenlicht: Benrath, *J. pr.* [2] 72, 220; 80, 283. In verd. wäßr. Lösung fällt NaOBr sofort CBr_4; daneben entsteht HCO_2Na. Überschüssiger Methylalkohol gibt mit NaOBr CBr_4 und $CHBr_3$. Beim Destillieren der alkal. Lösung von Methylalkohol und NaOBr entsteht Methylal $CH_2(O\cdot CH_3)_2$ (Dehn, *Am. Soc.* 31, 1228). — Durch elektrolytische Oxydation entstehen Formaldehyd, Ameisensäure, CO und CO_2 (Elbs, Brunner, *Z. El. Ch.* 6, 606). Bei der Elektrolyse einer Mischung von Methylalkohol und verdünnter Schwefelsäure entsteht Methylal (Renard, *A. ch.* [5] 17, 290). — Bei der Einw. von schwefelsaurer Ammoniumpersulfatlösung entsteht Formaldehyd (Ditz, *J. pr.* [2] 78, 359).

Methylalkohol wird bei 400° in einer Atmosphäre von komprimiertem Wasserstoff bei Gegenwart von reduziertem Nickel in Methan und Wasser zersetzt (Ipatjew, *B.* 40, 1279; *C.* 1907 II, 2035).

Angreifbarkeit der Metalle durch Methylalkohol: Duchemin, *C.* 1909 II, 1021. Blankes Magnesium löst sich in absolutem Methylalkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserstoffentwicklung zu $Mg(O\cdot CH_3)_2 + 3CH_4O$ (Szarvasy, *B.* 30, 808).

Leitet man Chlorwasserstoffgas in eine kochende Lösung von $ZnCl_2$ in Methylalkohol, so entsteht Methylchlorid (Groves, *A.* 174, 378; vgl. Dumas, Péligot, *A.* 15, 16). Geschwindigkeit der Veresterung durch Phosphorsäure: Belugou, *Bl.* [3] 21, 166. Über den quantitativen Verlauf der Umsetzung mit PCl_3, PBr_3 und PI_3 vgl. Walker, Johnson, *Soc.* 87, 1592. Beim Sättigen mit BF_3 entsteht Difluorbormethylin $CH_3\cdot O\cdot BF_2$, und eine Verbindung von Dimethyläther mit BF_3 (Gasselin, *A. ch.* [7] 3, 11, 28). Beim Erhitzen von Methylalkohol und konz. Schwefelsäure entstehen Dimethyläther und Dimethylsulfat (Dumas, Péligot, *A.* 15, 12, 22). Methylalkohol bleibt beim Erhitzen mit Chlorzink auf 160—170° unverändert, während mit $CuSO_4$, $FeCl_3$ oder $SnSO_4$ teilweise Überführung in Dimethyläther erfolgt (Oddo, *G.* 31 I, 312). Über die Ätherifikation durch verschiedene Halogenide vgl. auch Kuhlmann, *A.* 33, 208.

Methylalkohol reagiert energisch auf Magnesiumnitrid Mg_3N_2 unter Bildung von Ammoniak und Trimethylamin (Szarvasy, *B.* 30, 305). Liefert beim Erhitzen mit weißem Phosphor (2 Mol. Methylalkohol auf 1 Atom Phosphor) auf 250° H_3P, H_3PO_4, Phosphine, Phosphinsäuren und Tetramethylphosphiniumhydrat (Berthaud, *C. r.* 143, 1166; *Bl.* [4] 1, 146).

Methylalkohol reagiert mit seiner Natrium-Verbindung bei 200° im Rohr nicht (Guerbet, *Bl.* [3] 27, 584; *A. ch.* [7] 27, 78). Beim Erhitzen mit Methionsäure auf 120° entsteht Dimethyläther (Schröter, Sondag, *B.* 41, 1921). Über den Einfluß des Wassergehaltes auf die Veresterung von Säuren durch Methylalkohol und HCl vgl. auch Gyr, *B.* 41,

4327. Über Veresterung mit organischen Säuren bei Gegenwart wasserentziehender Schwermetallsalze s. BOGOJAWLENSKY, NARBUTT, *B.* 38, 3353 Anm. 1. Geschwindigkeit der Veresterung mit Essigsäure: MICHAEL, WOLGAST, *B.* 42, 3168, mit Trichloressigsäure: M., W., *B.* 42, 3161. Bindung von CO_2 in Gegenwart von $Ca(OH)_2$: SIEGFRIED, HOWWJANZ, *H.* 59, 382. — Einw. von CO + Natriumacetat auf Natriummethylat siehe bei diesem S. 280.

Physiologisches.

Methylalkohol wirkt im verdünnten Zustande, innerlich eingenommen, berauschend, in konzentriertem Zustande giftig. Über die Giftwirkung s. KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen, Bd. II [Stuttgart 1906], S. 88, 660, 1250. Vgl. auch VERZÁR, *C.* 1909 II, 461.

Assimilation von Methylalkohol durch Pflanzen: MAZÉ, PERRIER, *C. r.* 139, 470.

Verwendung.

Methylalkohol findet Verwendung als Lösungsmittel für Harze, Fette, Öle usw., ferner in der Teerfarbenindustrie bei der Darstellung methylierter Verbindungen (z. B. Dimethylanilin). Es dient als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Formaldehyd.

Analytisches.

Nachweis. In die zu untersuchende Flüssigkeit (ca. 3 ccm) wird mehrmals eine oberflächlich oxydierte, glühende Kupferspirale eingetaucht; dann wird 1 Tropfen einer 0,5%-igen Resorcinlösung zugefügt und vorsichtig mit konz. Schwefelsäure unterschichtet. Bei Gegenwart von Methylalkohol tritt eine rosenrote Zone an der Berührungsstelle auf (Ameisensäure, sekundärer und tertiärer Butylalkohol und Dimethyläthylcarbinol geben dieselbe Reaktion) (MULLIKEN, SCUDDER, *Am.* 21, 267; 24, 444; vgl. JANDRIER, *C.* 1899 I, 1296; WILEY, *C.* 1905 I, 1113). Nachweis durch Oxydation mit einer heißen Kupferspirale und Farbreaktion des gebildeten Formaldehyds mit Milch und $FeCl_3$ enthaltender Salzsäure: LEACH, LYTHGOE, *Am. Soc.* 27, 965; SCUDDER, RIGGS, *Am. Soc.* 28, 1202. — Einige ccm der zu untersuchenden Lösung werden in einem 100 ccm-Kolben $^1/_2$—1 Stunde mit frisch gefälltem Platinschwarz geschüttelt; man filtriert darauf und gibt zu dem Filtrat 2 ccm einer wäßr. 1%₀igen Phloroglucinlösung und 1 ccm 50%iger Kalilauge. Enthielt die ursprüngliche Flüssigkeit Methylalkohol, so tritt Rotfärbung auf (PERATONER, TAMBURELLO, *C.* 1905 II, 680; *G.* 36 I, 45).

Nachweis von Methylalkohol im Äthylalkohol und in Gegenwart von Äthylalkohol s. Syst. No. 20; in Formaldehyd s. Syst. No. 74; in Aceton s. Syst. No. 83.

Zum Nachweis von Methoxyl-Gruppen in organischen Molekülen dient die unten behandelte ZEISELsche Methode.

Prüfung von Methylalkohol auf Wassergehalt durch Ermittlung der kritischen Lösungstemp.: CRISMER, *C.* 1904 I, 1480; 1907 I, 1068, 1811; vgl. auch VANDAM, *C.* 1907 I, 1810. Bestimmung des Wassergehaltes durch Ermittlung der Esterifizierungskonstante: GYR, *B.* 41, 4327.

Mischt man 10 ccm des zu untersuchenden Methylalkohols mit 15 ccm $NaHSO_3$-Lösung (D: 1,325) und 5 ccm Wasser und schüttelt man alsdann mit 20 ccm Chloroform, so vermehrt sich das Volum der Chloroformschicht nicht, wenn der Methylalkohol keine anderen Verunreinigungen als Aceton enthält. Vermehrt sich das Volum der Chloroformschicht, so kann aus dieser Vermehrung die Menge der außer Aceton vorhandenen Verunreinigungen geschätzt werden (BARILLOT, *Bl.* [3] 9, 185). — Bestimmung von Aceton im Holzgeist s. bei Aceton.

Quantitative Bestimmung des Methylalkohols. Zur Bestimmung des $CH_3\cdot OH$-Gehaltes des käuflichen Holzgeistes läßt man 5 ccm desselben langsam auf 30 g Jodphosphor tropfen (in der Minute 10 Tropfen). Dann erwärmt man am Rückflußkühler 5 Minuten lang im Wasserbade und destilliert das Methyljodid ab. Das Destillat versetzt man mit Wasser bis zu 25 ccm, schüttelt und bestimmt das Volumen des gebildeten Methyljodids (KRELL, *B.* 6, 1310). GRODZKI und KRÄMER (*B.* 7, 1495; 9, 1928) ziehen es vor, nur 15 g P_2I_4 anzuwenden und nach dem Zutropfen des Holzgeistes 5 ccm einer Lösung von 1 Tl. Jod in 1 Tl. Jodwasserstoffsäure (spez. Gew.: 1,7) zufließen zu lassen; dann wird digeriert, destilliert und das Methyljodid, wie oben angegeben, gemessen. 5 ccm chemisch reinen, über Natrium destillierten Methylalkohols geben 7,45 ccm Methyljodid, statt der theoretischen Menge 7,8 ccm (KRÄMER, GRODZKI, *B.* 9, 1928). Genauere Resultate erhält man nach der ZEISELschen Modifikation (s. u.) dieser Methode in der für leichtflüchtige Körper angegebenen Form (vgl. ZEISEL, *M.* 7, 408). Verunreinigungen wie Methylacetat $CH_3\cdot CO_2\cdot CH_3$ und Acetaldehyddimethylacetal $CH_3\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$ liefern bei dieser Methode ebenfalls CH_3I und geben daher zu Fehlern Anlaß (GRODZKI, KRÄMER, *B.* 7, 1496; 9, 1930).

Nachweis und Bestimmung von Methoxyl-Gruppen im Molekül einer organischen Verbindung. (*ZEISELsche Methoxyl-Bestimmung.*) Alle Verbindungen, welche die Gruppe $CH_3\cdot O$

enthalten, entwickeln beim Erhitzen mit HI Methyljodid; wird dieses in Silbernitrat-Lösung geleitet, so wird die entsprechende Menge Jodsilber gefällt, durch dessen Wägung sich die Menge des ursprünglich vorhandenen Methoxyls bestimmen läßt. Ausführung: In einem Kölbchen von 30—35 ccm Inhalt übergießt man 0,2—0,3 g der zu prüfenden Substanz mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure (spez. Gew.: 1,68) und kocht das Gemisch im Kohlensäurestrome. Die entweichenden Dämpfe leitet man durch einen aufrechtstehenden, mit Wasser (40—50°) gefüllten Kühler und dann in einen GEISSLERschen Absorptionsapparat, in welchem sich Wasser und 0,2—0,5 g roten Phosphors befinden. Der GEISSLERsche Apparat wird in Wasser von 50—60° getaucht. Aus ihm gelangen die Gase in einen Kolben, in welchem sich ein Gemisch einer kaltgesättigten, wäßrigen Silbernitratlösung mit absol. Alkohol befindet. Das hier eintretende Methyljodid bewirkt sofort einen Niederschlag von AgI. Sobald die Silberlösung sich geklärt hat, gießt man sie vom AgI ab und wäscht dieses mit Wasser, zuletzt unter Zusatz von etwas HNO_3, in der Wärme aus. Die abgeflossene Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, mit 2—3 Tropfen verd. Salpetersäure versetzt, zur Entfernung des Alkohols gekocht und dann wieder mit Wasser verdünnt. Alles gefällte Jodsilber wird gesammelt und gewogen (ZEISEL, *M.* **6**, 989). — Ist die zu untersuchende Verbindung leicht flüchtig, so erhitzt man sie in zugeschmolzenen Röhren 2 Stunden lang mit Jodwasserstoffsäure auf 130° und verfährt dann weiter wie angegeben (ZEISEL, *M.* **7**, 406).

Es empfiehlt sich phosphorwasserstofffreie Jodwasserstoffsäure (aus Ameisensäure und Jod dargestellt) zu verwenden (KROPATSCHEK, *M.* **25**, 591).

GREGOR (*M.* **19**, 116) empfiehlt für die Füllung des GEISSLERschen Apparats statt Phosphor und Wasser eine kaliumcarbonathaltige Lösung von arseniger Säure. Mit dieser Waschflüssigkeit werden aber gute Resultate nur erhalten, wenn sie in einer Verdünnung von 1—2% angewandt wird. Bei höherer Konzentration findet hingegen zwischen CH_3I und dem Kaliumarsenit eine Reaktion statt unter Ausscheidung der Verbindung $KI + 2As_2O_3$. Die Wirkung der GREGORschen Waschflüssigkeit wird durch einen Zusatz von Arsensäure erhöht (KROPATSCHEK, *M.* **25**, 589. 592; vgl. auch MOLL v. CHARANTE, *R.* **21**, 38).

Die alkoholische Silbernitratlösung säuert man zweckmäßig mit Salpetersäure an (GREGOR).

Modifikationen der Apparatur für die ZEISELsche Methoxyl-Bestimmung: BENEDIKT, GRÜSSNER, *Fr.* **29**, 362, 634; EHMANN, *Fr.* **30**, 633; PERKIN, *Soc.* **83**, 1367; HEWITT, MOORE, *Soc.* **81**, 318; DECKER, *B.* **36**, 2895; STRITAR, *Fr.* **42**, 579; HANS MEYER, *M.* **25**, 1213; HESSE, *B.* **39**, 1142.

Bestimmung von Methoxyl-Gruppen in schwefelhaltigen Körpern: BENEDIKT, BAMBERGER, *M.* **12**, 1; KAUFLER, *M.* **22**, 1105.

Einzelne Verbindungen, z. B. gewisse Thymolnitrosofarbstoffe (DECKER, SSOLONINA, *B.* **36**, 2886), spalten die Alkoxyl-Gruppe erst bei 3—4-stdg. Kochen mit gesättigter Jodwasserstoffsäure vollständig ab (vgl. DECKER, *B.* **36**, 2896). Andererseits spalten gewisse N-Methyl-Verbindungen bei der Einw. von HI die Methyl-Gruppe sehr leicht ab und können daher bei der ZEISELschen Methoxyl-Bestimmung zu Irrtümern Anlaß geben. Hierher gehören z. B. 8-Nitrochinolinjodmethylat (DECKER, *B.* **36**, 261, 2896), die Methylbetaine der Chinolinsäure und der Papaverinsäure (GOLDSCHMIEDT, HÖNIGSCHMID, *B.* **36**, 1850). Über die Abspaltung von Methyl beim Kochen verschiedener N-Methylverbindungen mit HI vgl.: GOLDSCHMIEDT, *M.* **27**, 849, **28**, 1063; HERZIG, *M.* **29**, 295. — Versagen der Methoxylbest. nach ZEISEL bei gewissen N-haltigen Verbindungen, z. B. dem β-Methoxypyridinbetain: KIRPAL, *B.* **41**, 819.

Bestimmung von Methylalkohol in Produkten der Holzdestillation nach der ZEISELschen Methode: STRITAR, ZEIDLER, *Fr.* **43**, 387; BÜTTNER, WISLICENUS, *J. pr.* [2] **79**, 183.

Bestimmung in käuflichem Formaldehyd s. bei diesem (Syst. No. 74).

Bestimmung kleiner Mengen Methylalkohol durch Reduktion von $K_2Cr_2O_7$ in Gegenwart von H_2SO_4: NICLOUX, *Bl.* [3] **17**, 839.

Additionelle Verbindungen des Methylalkohols.

Hydrate. Nach VARENNE, GODEFROY, (*C. r.* **138**, 990) bildet Methylalkohol folgende Hydrate: $CH_3\cdot OH + H_2O$, $CH_3\cdot OH + 2H_2O$, $CH_3\cdot OH + 3H_2O$, $CH_3\cdot OH + 5H_2O$, $CH_3\cdot OH + 8H_2O$ und $CH_3\cdot OH + 20H_2O$.

Über das Hydrat $CH_3\cdot OH + 2H_2O$ vgl. DE FORCRAND, *A. ch.* [6] **27**, 547. S. auch JONES, GETMAN (*Am.* **32**, 309) über Hydrat-Bildung.

Verbindungen mit Halogenen $(CH_4O + Cl)_x$. *B.* Aus Methylalkohol und Chlor bei —80° (MC INTOSH, *Soc.* **87**, 787). Kryst. Masse. F: —96°. — $(CH_4O + Br)_x$. *B.* Aus Methylalkohol und Brom bei —80° (MC INTOSH, *Soc.* **87**, 787). Hellrote kryst. Masse. F: —53°.

Verbindungen mit Halogenwasserstoffsäuren. $(CH_4O)_2 + (HCl)_3$. F: —64° (Mc Intosh, *Am. Soc.* 28, 589). — $CH_4O + HBr$. F: —14° (Mc Intosh, *Am. Soc.* 27, 28). Zur Bildungswärme s. Mc I., *C.* 1908 II, 571. — $CH_4O + HI$. F: —48° (Mc I., *Am. Soc.* 27, 28).

Verbindung mit Methyljodid $CH_3I + 1/3CH_4O$. *B.* Wird beim Rektifizieren des Reaktionsprod. aus Methylalkohol, Jod und Phosphor erhalten, wenn dasselbe vor der Destillation nicht mit Wasser gewaschen ist (Meunier, *Bl.* [3] 25, 572). — Farblose, lichtbrechende, sich selbst im Dunkeln rasch bräunende Flüssigkeit. Kp_{767}: 37,3°; Kp_{763}: 37,9°. D^{15}: 2,0807. Wird durch Wasser in die Komponenten zersetzt.

Verbindungen mit Metallsalzen. $LiCl + 3CH_4O$. Zerfließliche Krystallmasse (Simon, *J. pr.* [2] 20, 374). — $NaI + 3CH_4O$. Plattenförmige Krystalle oder Nadeln (Morris, Löb, *Am. Soc.* 27, 1020). — $NaBO_3 + 5CH_4O$ (Polenske, *C.* 1901 I, 15). — $CuSO_4 + CH_4O$. *B.* Aus wasserfreiem Kupfersulfat und wenig Methylalkohol (Auger, *C. r.* 142, 1272; vgl. de Forcrand, *Bl.* [2] 46, 61). Grünlichblaue Krystalle. — $(CuSO_4)_3 + CuO + 4CH_4O$. *B.* Aus Kupfersulfat und viel Methylalkohol (Auger, *C. r.* 142, 1272). Grüne Nadeln. Zersetzt sich leicht bei 110°, verliert an feuchter Luft den Methylalkohol unter Zers., wird von Wasser teilweise gelöst unter Abscheidung eines unlöslichen, grünen, noch stärker basischen Salzes. — $MgCl_2 + 6CH_4O$. Zerfließliche Krystalle (Simon, *J. pr.* [2] 20, 376). — $MgBr_2 + 6CH_4O$. *B.* Durch Auflösen des Ätherats $MgBr_2 + 2(C_2H_5)_2O$ in Methylalkohol (Menschutkin, *C.* 1906 I, 334, 742; *Z. a. Ch.* 52, 9). Farblose Krystalle. F: 190°. Sehr leicht löslich in Wasser. Löslichkeit in Methylalkohol: Me., *C.* 1906 I, 335. Verdrängung des Methylalkohols in der Doppelverbindung durch andere organische Körper: Me., *C.* 1908 I, 1039; *Z. a. Ch.* 62, 47. — $MgI_2 + 6CH_4O$. Zerfließliche Krystalle. Schmilzt oberhalb 210° (Menschutkin, *C.* 1906 I, 335, 742; *Z. a. Ch.* 52, 15). Löslichkeit in Methylalkohol: Me., *C.* 1906 I, 336. — $CaCl_2 + 3CH_4O$. F: 178°. Löslichkeit in Methylalkohol: Me., *C.* 1906 II, 1715; 1907 I, 329; *Z. a. Ch.* 52, 21. — $CaCl_2 + 4CH_4O$. Sechsseitige Tafeln. Zersetzt sich nicht bei 100°. Wird durch Wasser gespalten (Kane, *A.* 19, 168). Löslichkeit in Methylalkohol: Me., *C.* 1906 II, 1715; 1907 I, 329; *Z. a. Ch.* 52, 21. — $AlCl_3 + 5CH_4O$. Leicht zersetzliche Krystalle, löslich in Wasser unter Abspaltung von Methylalkohol (Perrier, Pouget, *Bl.* [3] 25, 552). — $SbCl_5 + CH_4O$. Blätter. F: 81°. (Williams, *J.* 1876, 332.) — $FeCl_2 + 4CH_4O$. *B.* Aus wasserfreiem Methylalkohol und sublimiertem $FeCl_3$ im Sonnenlicht (Benrath, *J. pr.* [2] 72, 221). Fast farblose, schwach bläuliche Krystalle. Sehr zerfließlich. — $CoCl_2 + 2CH_4O$. Vgl. darüber Benrath, *Z. a. Ch.* 54, 332. — $NiSO_4 + 3CH_4O + 3H_2O$. Vgl. darüber Lobry de Bruyn, *R.* 11, 136; 22, 417.

Metallderivate des Methylalkohols, Metall-Methylate.

Natriummethylat $Na\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man läßt Natrium auf Methylalkohol im Wasserstoffstrom einwirken, destilliert den Methylalkohol ab und erhitzt das jetzt vorhandene Methylat $Na\cdot O\cdot CH_3 + 2CH_4O$ zur Entfernung des Methylalkohols auf 170° (Geuther, Frölich, *A.* 202, 295 Anm.). Aus Natriumhydroxyd, Methylalkohol und Calciumcarbid (Imbert, Kraft; D. R. P. 164297; *C.* 1905 II, 1747). Darst. eines fein verteilten (für Kondensationsreaktionen stark wirksamen) Natriummethylates: man pulverisiert Natrium unter Xylol, gießt das Xylol ab, wäscht den Natrium-Staub sorgfältig mit absolutem Äther und versetzt ihn durch einen Kugel-Rückflußkühler unter Umschütteln mit der berechneten Menge absoluten Methylalkohols (Komppa, *A.* 368, 137; vgl. Brühl, *B.* 37, 2068). — Amorph. Sehr hygroskopisch (de Forcrand, *A. ch.* [6] 11, 455). Optische Konstanten in Lösung: Brühl, Schröder, *Ph. Ch.* 50, 11. Leitvermögen von Natriummethylat in absolutem und in mit Wasser, Äthylalkohol und Propylalkohol gemischtem Methylalkohol: Tijmstra Bz., *Ph. Ch.* 49, 347. Zersetzungsspannungen in methylalkoholischer Lösung: Carrara, Bringhenti, *G.* 38 I, 698. Das beim Erhitzen von Natriummethylat auf 260—400° entstehende Gas besteht zu 90% aus Wasserstoff und zu 10% aus Methan; Olefine entstehen nicht (Beatty, *Am.* 30, 242). Über das Verhalten von Natriummethylat-Lösung bei der Elektrolyse unter Benutzung von verschiedenen Metallen als Anoden: Szilárd, *Z. El. Ch.* 12, 394. Beim Erhitzen von Natriummethylat im Luftstrom auf 150° entstehen kohlensaures und ameisensaures Natrium (v. Hemmelmayr, *M.* 12, 151). Oxydation zu Formiat in methylalkoh. Lösung in Gegenwart verschiedener Katalysatoren (Platinschwarz, Silber, Palladium, MnO_2, Fe_2O_3, Co_2O_3, Ni_2O_3): Bringhenti, *G.* 36 I, 191. Natriummethylat verbindet sich bei 160° mit Kohlenoxyd zu Essigsäure (Geuther, Frölich, *A.* 202, 294). Läßt man CO auf ein Gemisch von Natriummethylat und Natriumacetat einwirken, so entstehen Propionsäure und eine bei 210—230° siedende, flüssige Säure $C_9H_{16}O_2$ (?) (G., F., *A.* 202, 312).

$Na\cdot O\cdot CH_3 + CH_4O$. *B.* Man löst Natrium in 5—6 Äquivalenten Methylalkohol und läßt die resultierende krystallinische Masse einige Tage auf porösen Porzellanplatten unter einer Glasglocke stehen (de Forcrand, *A. ch.* [6] 11, 456). — Farblose, sehr hygroskopische Krystalle.

Über Molekularverbindungen von NaOH mit Methylalkohol vgl. GÖTTIG, *B.* 21, 561.

Kaliummethylat $K\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man löst Kalium in überschüssigem Methylalkohol (im Wasserstoffstrom) auf und erhitzt dann auf 200° (DE FORCRAND, *A. ch.* [6] 11, 462). — Weiße, sehr hygroskopische Masse.

Verbindung $3KOH + 5CH_4O$. *B.* Man löst Kaliumhydroxyd in Methylalkohol und konzentriert die Lösung durch Eindampfen oder durch Stehenlassen im Vakuum über konz. Schwefelsäure (GÖTTIG, *B.* 21, 1833). — Tafeln. F: ca. 110°.

Kupfermethylat $Cu(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Elektrolyse von Natriummethylat-Lösung unter Benutzung einer Kupferanode (SZILÁRD, *Z. El. Ch.* 12, 394).

Magnesiummethylate: $Mg(O\cdot CH_3)_2 + 3CH_4O$. *B.* Durch Auflösen von Magnesium in absol. Methylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur (SZARVASY, *B.* 30, 808; vgl. TISSIER, GRIGNARD, *C. r.* 132, 836; LIEBERMANN, *B.* 39, 2078). Durch Einw. von Magnesiumamalgam auf absol. Methylalkohol (EVANS, FRY, *Am. Soc.* 26, 1168). Durch Einw. von Magnesium auf Methylalkohol bei Gegenwart geringer Mengen Jod oder einiger Tropfen einer Nitroverbindung (FRY, *Am. Soc.* 28, 796). Durchsichtige Säulchen; löslich in Alkohol, Benzol; 100 Tle. Methylalkohol lösen 8,5 Tle. Der Krystallalkohol entweicht bei 40—50° (Sz.). — $Mg(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Magnesium mit absol. Methylalkohol auf 200° (SZARVASY, *B.* 30, 807). Aus der Verbindung $Mg(O\cdot CH_3)_2 + 3CH_4O$ durch Erwärmen auf 40—50° (SZARVASY, *B.* 30, 807). Amorph, fast unlöslich in Methylalkohol. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwicklung von CO, CH_4 und H_2. Addiert in methylalkoholischer Lösung CO_2 und SO_2 zu methylkohlensaurem bezw. methylschwefligsaurem Magnesium (SZARVASY, *B.* 30, 1836). — $HO\cdot Mg\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Findet sich unter den Produkten der Einw. von $CH_3\cdot OH$ auf Mg_3N_2 bei niederer Temperatur (SZARVASY, *B.* 30, 307). Weißer, sehr hygroskopischer Körper. Verwandelt sich an der Luft oder auf Zusatz von Wasser in $Mg(OH)_2$. Beim Erhitzen im Vakuum tritt Zerfall in MgO, CO und H_2 ein.

Bariummethylat $Ba(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei langsamer Verdunstung einer methylalkoh. Lösung von BaO im Vakuum (NEUBERG, NEIMANN, *C.* 1906 II, 590). — Nadeln. Löslich in Methylalkohol, Wasser, unlöslich in Äther, Aceton.

Über Molekularverbindungen von Baryt mit Methylalkohol vgl.: DUMAS, PELIGOT, *A.* 15, 10; DE FORCRAND, *Bl.* [2] 46, 337.

Aluminiummethylat $Al(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Einw. von amalgamiertem Aluminium auf wasserfreien Methylalkohol (TISCHTSCHENKO, *C.* 1900 I, 10). — Leichtes, graues Pulver. Zerfällt beim Erhitzen in Al_2O_3, Dimethyläther und wenig Acetaldehyd (TISCHTSCHENKO, *C.* 1900 I, 585).

Verbindung $Cl_2Al(O\cdot CH_3)$. *B.* Aus 20 g $AlCl_3$ und 5 g Methylalkohol in 100 ccm CS_2 (PERRIER, POUGET, *Bl.* [3] 25, 553). — Krystalle; an feuchter Luft sehr veränderlich.

Thalliummethylat $Tl\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Thalliumäthylalkoholat und überschüssigem Methylalkohol (LAMY, *J.* 1864, 466). — Schiefe Prismen. An der Luft veränderlich.

Zinnhaltige Verbindung $Cl_2Sn(O\cdot CH_3)_2 + HCl$. *B.* Man trägt $SnCl_4$ unter Kühlung in überschüssigen wasserfreien Methylalkohol ein und destilliert einen Teil des Alkohols unter vermindertem Druck ab, bis die Masse sirupös wird (ROSENHEIM, SCHNABEL, *B.* 38, 2778). — Weiße Kryställchen. Zerfließlich an feuchter Luft.

Bleimethylat $Pb(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Elektrolyse einer methylalkoholischen Natriummethylat-Lösung unter Benutzung einer Blei-Anode (SZILÁRD, *Z. El. Ch.* 12, 394).

Funktionelle Derivate des Methylalkohols.
(Äther, Ester, O-Methyl-hydroxylamin.)

Dimethyläther, Methyläther, Methoxy-methan $C_2H_6O = CH_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylalkohol beim Destillieren mit konz. Schwefelsäure (DUMAS, PELIGOT, *A.* 15, 12; KANE, *A.* 19, 166) oder mit Borsäureanhydrid (EBELMEN, *A.* 57, 328), beim Erhitzen mit sirupöser Phosphorsäure auf 200—210° (NEWTH, *Soc.* 79, 917), beim Erhitzen mit Methionsäure $CH_2(SO_3H)_2$ auf 120° unter Druck (SCHRÖTER, SONDAG, *B.* 41, 1921; D. R. P. 200150; *C.* 1908 II, 551), mit Benzolsulfonsäure auf 150° (KRAFFT, *B.* 26, 2833; D. R. P. 69115; *Frdl.* III, 11). Aus Methylalkohol beim Überleiten über Tonerde bei 300°, bezw. Thorerde oder Titanoxyd bei 350° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 148, 1735; vgl. SENDERENS, *C. r.* 148, 928; *Bl.* [4] 5, 480). Entsteht in geringer Ausbeute beim Erhitzen von Methylalkohol mit $CuSO_4$, $FeCl_3$ oder $SnSO_4$ auf 170° (ODDO, *G.* 31 I, 311). Beim vorsichtigen Erhitzen von Aluminiummethylat (TISCHTSCHENKO, *C.* 1900 I, 585). Beim Erhitzen von Dimethylsulfat mit Cuprooxyd (RECOURA, *C. r.* 148, 1105). — *Darst.* 1,3 Tle. Methylalkohol werden mit 2 Tln. konz. Schwefelsäure auf 140° erhitzt; man leitet das Gas in konz. Schwefelsäure (welche davon 600 Volume absorbiert) und tropft in die schwefelsaure Lösung das gleiche Volumen Wasser (ERLENMEYER, KRIECHBAUMER, *B.* 7, 699). Darst. im großen: TELLIER, *J.* 1877, 1157. — Ist bei gewöhnlicher Temp. ein Gas. Gefrierpunkt: —138,5°

(BAUME, *C. r.* **148**, 1322 Anm. 2). Kp: —23,65° (REGNAULT, *J.* **1863**, 70). Gewicht eines Liters des Gases bei 0°, 760 mm Druck im Meeresniveau unter 45° Breite: 2,1096 g (BAUME, *C.* **1908** I, 1141). 1 Vol. Wasser löst bei 18° 37 Vol. Dimethyläther (D., P., *A.* **15**, 16). Molekularbrechungsvermögen: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] **31**, 361. Absorption von ultraroten Strahlen im Dimethylästhergas: v. BAHR, *Ann. d. Physik* [4] **29**, 786. Kompressibilität des Dampfes für Drucke < 1 Atmosphäre bei 0°: BAUME, *C.* **1908** I, 1141. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 344,2 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [5] **23**, 181), 349,36 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 343). bei konstantem Volum: 343,1 Cal. (BERTHELOT). Kritische Konstanten: NADESCHDIN, Ж. **15**, [2] 27; GUYE, *Bl.* [4] **5**, 339. — Beim Durchleiten von Dimethyläther durch ein erhitztes Rohr entstehen Formaldehyd, Methan, Wasserstoff und Kohlenoxyd (TISCHTSCHENKO, *C.* **1900** I. 586). Verhalten bei der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 624. Verhalten gegen Chlor: REGNAULT, *A.* **34**, 29; KLEBER, *A.* **246**, 97. Verbindet sich beim Abkühlen durch eine Kältemischung mit Chlorwasserstoffgas zu einer Verbindung $C_2H_6O + HCl$ (FRIEDEL, *Bl.* [2] **24**, 160, 241). Mit verflüssigtem Chlorwasserstoff entsteht eine Verbindung $C_2H_6O + 5HCl$ (ARCHIBALD, MC INTOSH, *Soc.* **85**, 927). Chlorwasserstoffgas bewirkt bei höherer Temperatur (schon unterhalb 100°) eine partielle Spaltung in Methylchlorid und Wasser (KUENEN, *C.* **1901** I, 772; *Ph. Ch.* **37**, 485). Bildet unter erhöhtem Druck mit schwefliger Säure eine Verbindung $C_2H_6O + SO_2$ (BRINER, CARDOSO, *C. r.* **144**, 911; *C.* **1909** I, 1453).

Additionelle Produkte von Dimethyläther mit Halogenen und mit Halogenwasserstoffsäuren. $C_2H_6O + Br_2$. *B.* Aus Dimethyläther und Brom bei —80° (MC INTOSH, *Soc.* **87**, 788). Rote Nadeln. F: —68°. — $C_2H_6O + HCl$. *B.* Aus Dimethyläther und Chlorwasserstoffgas unter Abkühlen durch eine Kältemischung (FRIEDEL, *Bl.* [2] **24**, 161). Flüssig. Kp: —2°. Zur Dissoziation vgl.: WEGSCHEIDER, *C.* **1899** I, 1148; *M.* **20**, 320; KUENEN, *C.* **1901** I, 772; *Ph. Ch.* **37**, 485. S. auch ZECCHINI, *Ph. Ch.* **19**, 431. — $C_2H_6O + 5HCl$. *B.* Aus Dimethyläther und verflüssigter Chlorwasserstoffsäure (ARCHIBALD, MC INTOSH, *Soc.* **85**, 927). F: ca. —120° (?). — $C_2H_6O + HBr$. F: —22° (MC INTOSH, *Am. Soc.* **27**, 29). — $C_2H_6O + HI$. F: —15° (MC I., *Am. Soc.* **27**, 28).

Verbindung $C_2H_6O + BF_3$. *B.* Aus BF_3 und Methylalkohol oder Dimethyläther (GASSELIN, *A. ch.* [7] **3**, 28. 30). — Flüssig. Kp: 126—127°. D°: 1,140. Raucht an der Luft. Zersetzt sich mit Wasser oder Alkalien in Dimethyläther, HF, $B(OH)_3$ und HBF_4.

Methylester der unterchlorigen Säure $CH_3OCl = CH_3 \cdot OCl$. *B.* Man leitet Chlorgas durch ein abgekühltes Gemisch von 4 Tln. NaOH, 3 Tln. Methylalkohol und 36 Tln. Wasser (SANDMEYER, *B.* **19**, 859). — Kp: 12° bei 726 mm. — Explodiert äußerst heftig beim Anzünden. Absorbiert SO_2 unter Bildung des Chlorids $CH_3 \cdot O \cdot SO_2Cl$.

Monomethylester der schwefligen Säure, Methylschweflige Säure $CH_4O_3S = CH_3 \cdot O \cdot SO_2H$. *B.* Beim Einleiten von trocknem SO_2 in die stark gekühlte Lösung von Natrium in ganz absolutem Methylalkohol entsteht das Natriumsalz (ROSENHEIM, LIEBKNECHT, *B.* **31**, 409). — $NH_4 \cdot CH_3O_3S$. *B.* Durch gleichzeitiges Einleiten von scharf getrocknetem SO_2 und NH_3 in völlig wasserfreien Methylalkohol (GOLDBERG, ZIMMERMANN, *Z. Ang.* **15**, 901). Glänzendweiße, blättrigkrystallinische Masse, wird durch Wasser unter Abspaltung von Methylalkohol zersetzt. — $Na \cdot CH_3O_3S$. Täfelchen. Leicht löslich in Methylalkohol; in Wasser unter Zersetzung löslich; kann im verschlossenen Gefäß wochenlang aufbewahrt werden (R., L.). Über das Verhalten des Salzes und die Unterscheidung vom methylsulfonsauren Natrium vgl. äthylschwefligsaures Natrium. — $Mg(CH_3O_3S)_2$. *B.* Beim Einleiten von SO_2 in die methylalkoholische Lösung des Magnesiummethylats oder methylkohlensauren Magnesiums (SZARVASY, *B.* **30**, 1837). Weißes Pulver. Sehr leicht löslich in Methylalkohol (60 : 100). Wird von Wasser leicht gelöst unter Zerlegung in Magnesiumdisulfit und Methylalkohol.

Dimethylester der schwefligen Säure, Dimethylsulfit $C_2H_6O_3S = SO(O \cdot CH_3)_2$. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch bestimmt (vgl. ROSENHEIM, SAROW, *B.* **38**, 1300). — *B.* Aus Methylalkohol durch Chlorschwefel oder $SOCl_2$ (CARIUS, *A.* **110**, 209; **111**, 97). — Acetonähnlich riechende Flüssigkeit. $Kp_{758,4}$: 121,5° (C., *A.* **110**, 220); Kp_{765}: 126,5° (ARBUSOW, *C.* **1909** II, 684); Kp_{45}: 52° (A.). $D_{4,1}^{16,2}$: 1,0456 (C., *A.* **110**, 220); D_0^0: 1,2430 (A.). — Wird von KOH leicht unter Bildung von K_2SO_3 verseift (A.).

Dimethylester der thionschwefligen Säure (?) $C_2H_6O_2S_2 = S_2(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen unter Kühlung von 16 g wasserfreiem $CH_3 \cdot ONa$ in die Lösung von 20 g S_2Cl_2 in 250 ccm Ligroin (LENGFELD, *B.* **28**, 450). — Unangenehm riechendes Öl. Kp_{25}: 41—42°.

Monomethylester der Schwefelsäure, Methylschwefelsäure $CH_4O_4S = CH_3 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$. *B.* Aus Methylalkohol und H_2SO_4 (DUMAS, PELIGOT, *A.* 15, 40) oder $ClSO_3H$ (CLAESSON, *J. pr.* [2] 19, 240). — *Darst.* Man mischt 1 Tl. Methylalkohol mit 2 Tln. konz. Schwefelsäure, läßt einige Stunden in der Wärme stehen, verdünnt mit Wasser und sättigt mit $BaCO_3$ (D., P., *A.* 15. 41). Aus Methylalkohol und Schwefelsäureanhydrid unter 0° (E. MERCK, D. R. P. 133542; *C.* 1902 II, 314). Aus Methylalkohol und Chlorsulfonsäure oder Schwefelsäureanhydrid in Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff (Soc. anonyme des produits chimiques de Fontaines, D. R. P. 193830; *C.* 1908 I, 1112). — Die freie Säure bildet ein Öl, das bei —30° nicht erstarrt (CLAESSON). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. In wasserfreiem Äther in allen Verhältnissen löslich, mit wasserhaltigem bilden sich zwei Schichten. Kryoskopisches Verhalten in absol. Schwefelsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* 65, 56. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 76. — Zerfällt bei der Destillation in H_2SO_4 und Dimethylsulfat (CL.).

Salze: KANE, *A.* 20, 190; ALÉN, *J.* 1883, 1237. — $NH_4 \cdot CH_3O_4S (= NH_4 \cdot \bar{A})$. Blättchen. F: 135° (KRAFFT, BOURGEOIS, *B.* 25, 474). — $Na \cdot \bar{A} + H_2O$. Nadeln (ALÉN, *J.* 1883, 1237; AUGER, *C. r.* 145, 1288). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD. — $K \cdot \bar{A} + {}^1/_2 H_2O$. Zerfließliche, monokline Tafeln (SCHABUS, *J.* 1854, 552). Spez. Gew.: 2,097 bei 19,6° (ILLINGWORTH, HOWARD, *J.* 1884, 203). Brechungsvermögen: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 350. — $Cu \cdot \bar{A}_2 + 4H_2O$. Blaue Tafeln, löslich in Alkohol (AL.). — $Ag \cdot \bar{A}$. Krystalle (AL.). — $Be \cdot \bar{A}_2 + 4H_2O$. Zerfließlich (AL.). — $Mg \cdot \bar{A}_2 + 4H_2O$. Blätter, löslich in Alkohol (AL.). — $Ca \cdot \bar{A}_2$. Zerfließliche Oktaeder (KANE). — $Sr \cdot \bar{A}_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln oder lange Prismen (AL.). — $Ba \cdot \bar{A}_2 + 2H_2O$. Monokline Tafeln (SCHABUS). Spez. Gew.: 2,273 bei 19,2° (CLARKE, *B.* 11, 1506). Verwittert leicht (K.; DUMAS, PELIGOT, *A.* 15, 41). — $Zn \cdot \bar{A}_2 + 4H_2O$. Rechtwinklige Tafeln (AL.). — $Cd \cdot \bar{A}_2 + 2H_2O$. Prismen, löslich in Alkohol (AL.). — Salze von Y, Di und Er: ALÉN. — $Pb \cdot \bar{A}_2 + H_2O$. Lange, zerfließliche Prismen (KANE). — $UO_2 \cdot \bar{A}_2 + H_2O$. Zerfließliche Krystalle (PELIGOT, *A.* 56, 231). — $Mn \cdot \bar{A}_2 + 4H_2O$. Tafeln. Löslich in Alkohol (AL.). — $Fe \cdot \bar{A}_2 + 4H_2O$. Grüne Krystalle (AL.). — $Co \cdot \bar{A}_2 + 6H_2O$. Blätter (AL.). — $Ni \cdot \bar{A}_2 + 6H_2O$. Grüne Prismen, löslich in Alkohol (AL.).

Dimethylester der Schwefelsäure, Dimethylsulfat $C_2H_6O_4S = SO_2(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Destillation von Methylalkohol mit 8—10 Tln. konzentrierter Schwefelsäure (DUMAS, PELIGOT, *A.* 15, 22). Bei der Destillation von Methylschwefelsäure (CLAESSON, *J. pr.* [2] 19, 244; vgl. D., P., *A.* 15, 22) im Vakuum (CLAESSON, LUNDVALL, *B.* 13, 1699).

Darst. Man läßt rauchende Schwefelsäure auf Methylalkohol einwirken und destilliert das Reaktionsgemisch im Vakuum (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 113239; *C.* 1900 II, 614; vgl. ULLMANN, *A.* 327, 106). Man läßt Methylalkohol auf Schwefelsäureanhydrid unter 0° einwirken und destilliert die wasser- und schwefelsäurefreie Methylschwefelsäure im Vakuum (E. MERCK, D. R. P. 133542; *C.* 1902 II, 314). Man läßt Chlorsulfonsäure oder Schwefelsäureanhydrid in Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff auf Methylalkohol einwirken und destilliert die nach dem Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffs zurückbleibende Methylschwefelsäure im Vakuum oder unter Druck (Soc. anonyme des produits chimiques de Fontaines, D. R. P. 193830; *C.* 1908 I, 1112). Zu 100 g Chlorsulfonsäure läßt man bei —10° bis —5° 27 g wasserfreien Methylalkohol tropfen und destilliert dann bei 20 mm Druck (ULLMANN, *A.* 327, 106). Man leitet Dimethyläther in konz. Schwefelsäure, die auf 160° erhitzt ist, und destilliert dann das Gemisch (BLACKLER, *Ch. N.* 88, 303).

Öl. F: —26,8° (DUBROCA, *C.* 1908 I, 641). Kp: 188,3—188,6 (korr.) (PERKIN, *Soc.* 49, 785); $Kp_{758,8}$: 186° (DUBROCA). D_4^4: 1,33344; D_{15}^{15}: 1,32757; D_{25}^{25}: 1,32386 (PERKIN); D^{15}: 1,3332; D^{22}: 1,3249 (DUBROCA); $D_{4\,vac}^{0}$: 1,3490; $D_{4\,vac}^{25}$: 1,3206 (WALDEN, *Ph. Ch.* 55, 224); D^{20}: 1,3269 (GLADSTONE, *Soc.* 59, 293). Gegenseitige Löslichkeit von Terpentinöl und Dimethylsulfat: DUBROCA, *C.* 1908 I, 641. Wirkt als Lösungsmittel ionisierend (WALDEN, *Ph. Ch.* 54, 174). Kryoskopisches Verhalten, Leitfähigkeiten und Molekulargewicht in absol. Schwefelsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* 61, 270, 295. n_D^{20}: 1,3874; n_D^{25}: 1,3855 (DUBROCA). Molekularrefraktion und -dispersion: GLADSTONE, *Soc.* 59, 296. Innere Reibung: WALDEN, *Ph. Ch.* 55, 224. Dielektrizitätskonstante: WALDEN, *Ph. Ch.* 46, 176. Elektrisches Leitvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 46, 140.

Geschwindigkeit der Verseifung durch Wasser und durch Säuren: KREMANN, *M.* 28, 13. Kinetik der Reaktion mit Alkoholen: KREMANN, *M.* 27, 1265. Gibt mit wäßr. Lösungen von Alkali- und Erdalkalijodiden glatt Methyljodid (WEINLAND, SCHMID, D. R. P. 175209; *C.* 1906 II, 1589). Geschwindigkeit der Umsetzung von Dimethylsulfat mit anorganischen Salzen: WALDEN, CENTNERSZWER, *Z. El. Ch.* 15, 310. Erwärmt man Natriumhydrosulfit mit der Hälfte seines Gewichtes Dimethylsulfat einige Minuten auf 70° und extrahiert mit siedendem Alkohol, so erhält man methylthioschwefelsaures Natrium; unterläßt man die Alkoholextraktion und erhitzt weiter, so sublimiert gegen 200° Dimethylsulfon (BINZ, *B.* 37, 3549). Die Umsetzung von Dimethylsulfat mit Ammoniak verläuft verschieden, je nachdem das eine oder das andere Reagens im Überschuß vorhanden ist; bei einem

Überschusse von Ammoniak entsteht fast ausschließlich methylschwefelsaures Methylamin; daneben werden bei einem Überschusse von Dimethylsulfat methylschwefelsaures Ammonium und methylschwefelsaures Tetramethylammoniumhydroxyd gebildet (CLAESSON, SUNDVALL, *B.* 13, 1700). Reagiert mit primären aromatischen Aminen nach der Gleichung $(CH_3)_2SO_4 + 2R\cdot NH_2 = CH_3\cdot SO_4\cdot NH_3\cdot R + R\cdot NH\cdot CH_3$ (ULLMANN, *A.* 327, 107). Erhitzt man primäre Amine mit Dimethylsulfat auf höhere Temperatur, so lassen sich die entsprechenden sekundären oder tertiären Amine erhalten; die tertiären Amine lassen sich in äther. oder benzolischer Lösung in die quartären Ammoniumverbindungen verwandeln (U.). Reagiert mit Säureamiden unter Bildung des methylschwefelsauren Salzes eines Iminomethyläthers (BÜHNER, *A.* 333, 289). Setzt sich mit Natrium-Acetessigester unter Bildung von Methylacetessigester, mit Natrium-Malonsäureester unter Bildung von Methylmalonsäureester um (NEF, *A.* 309, 187). Zur Verwendung von Dimethylsulfat als Alkylierungsmittel vgl. ferner: ULLMANN, WENNER, *B.* 33, 2476; ULLMANN, *A.* 327, 104; WERNER, SEYBOLD, *B.* 37, 3658; H. MEYER, *B.* 37, 4144; DECKER, *B.* 38, 1144.

Die Dämpfe des Dimethylsulfates greifen die Schleimhäute stark an und führen bei Einatmung zu starker Verätzung der Atmungsorgane (Akt.Ges. f. Anilinf., *Ch. I.* 23, 559). In zweiter Linie treten nach der Resorption von seiten des Zentralnervensystems Koma und Lähmungen, sowie auch Konvulsionen auf (WEBER, *A. Pth.* 47, 112).

Verwendung zur Bestimmung von Teerölen im Gemisch mit Harzölen und Mineralölen: VALENTA, *Ch. Z.* 30. 266.

Chlorid der Methylschwefelsäure, Chlorsulfonsäuremethylester $CH_3O_3ClS = CH_3\cdot O\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus Methylalkohol und SO_2Cl_2 (BEHREND, *J. pr.* [2] 15, 32). Beim Einleiten von SO_2 in Methylhypochlorit (SANDMEYER, *B.* 19, 861). — Flüssig. Kp: 132° bis 133° bei 722 mm (S.). Riecht heftig.

Methylthioschwefelsäure, Methylunterschweflige Säure $CH_4O_3S_2 = CH_3\cdot S_2O_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Digerieren von CH_3I mit thioschwefelsaurem Natrium (SPRING, LEGROS, *B.* 15, 946). Das Natriumsalz entsteht bei kurzem Erhitzen von Natriumhydrosulfit und Dimethylsulfat auf 70° (BINZ, *B.* 37, 3549). — Natriumsalz $2Na\cdot CH_3O_3S_2 + H_2O$. Krystalle (aus Alkohol) (S., L.).

Dimethylester der Molybdänsäure, Dimethylmolybdat $C_2H_6O_4Mo = (CH_3\cdot O)_2MoO_2$. *B.* Durch Eintragen von Molybdänsäuredihydrat in siedenden Methylalkohol (ROSENHEIM, BERTHEIM, *Z. a. Ch.* 34, 437). — Weiße, mikrokrystalline Tafeln, sehr wenig löslich in Methylalkohol, sehr leicht in Wasser.

Methylester der salpetrigen Säure, Methylnitrit $CH_3O_2N = CH_3\cdot O\cdot NO$. *B.* Beim Behandeln von Methylalkohol mit Salpetersäure in Gegenwart von Kupfer oder As_2O_3 (STRECKER, *A.* 91, 82). Bei der Einw. von Salpetersäure auf Brucin (STRECKER, *A.* 91, 79). Neben Nitromethan beim Schütteln von KNO_2 in konz. wäßriger Lösung mit Dimethylsulfat bei 0° (KAUFLER, POMERANZ, *M.* 22, 495). Als Nebenprodukt (neben Nitromethan) bei der Einw. von CH_3I auf $AgNO_2$ (BEWAD, *B.* 25 Ref., 571). — *Darst.* Man läßt 1 Mol.-Gew. Methylalkohol auf 1 Mol.-Gew. Isoamylnitrit tropfen (BERTONI, *G.* 12, 438). — Ist bei gewöhnlicher Temp. ein Gas. Verflüssigt sich im Kältegemisch und siedet bei - 12° (S.). Spez. Gew.: 0,991 bei +15° (im flüssigen Zustande) (S.).

Methylester der Salpetersäure, Methylnitrat $CH_3O_3N = CH_3\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Aus Methylalkohol, KNO_3 und H_2SO_4 (DUMAS, PELIGOT, *A.* 15, 26). — *Darst.* 200 ccm reiner Methylalkohol werden mit 40 g salpetersaurem Harnstoff und 150 ccm reiner Salpetersäure (spez. Gew.: 1,31) bis auf $^1/_3$ abdestilliert; zum Rückstande gießt man 170 ccm CH_4O und 130 ccm HNO_3, destilliert wieder ab und gibt endlich noch 150 ccm CH_4O, 110 ccm HNO_3 und 10 g salpetersauren Harnstoff zum Rückstande und destilliert (C. LEA, *J.* 1862, 387). In ein auf 12° abgekühltes Gemisch aus 100 ccm konz. Schwefelsäure mit 150 ccm Salpetersäure (von 36°) gießt man ein auf 12° abgekühltes, frisch bereitetes Gemisch aus 50 ccm konz. Schwefelsäure und 150 ccm Methylalkohol (von 98 $^0/_0$), so daß die Temperatur unter 15° bleibt; man schüttelt das Gemisch mit 100 ccm konz. Schwefelsäure und hebt den abgeschiedenen Ester nach einigen Minuten ab (DELÉPINE, *Bl.* [3] 13, 1044). — Kp: 65° (korr.) (PERKIN, *Soc.* 55, 682). Spez. Gew.: 1,2322 bei 5°, 1,2167 bei 15°, 1,2032 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 55, 682). Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 55, 682. Dielektrizitätskonstante: SCHLUNDT, *C.* 1902 I, 3. — Explodiert durch Überhitzen des Dampfes und durch Schlag. Gibt mit Kaliumhydroxyd und etwas Wasser Dimethyläther (BERTHELOT, *A.* 113, 80). Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali entstehen Methyläthyläther und KNO_2 (kein KNO_3) (NEF, *A.* 309, 183; s. ferner: KLASON, CARLSON, *B.* 40, 4189; CARLSON, *C.* 1908 I. 934).

Monomethylester der phosphorigen Säure, Monomethylphosphit, methylphosphorige Säure $CH_5O_3P = CH_3 \cdot O \cdot P(OH)_2$. *B.* Aus Methylalkohol und PCl_3 (SCHIFF, *A.* **103**, 164). — Fadenziehender Sirup. Mischt sich schwer mit Äther. Die Salze zerfallen beim Kochen mit Wasser und auch schon bei längerem Stehen ihrer wäßrigen Lösung in Methylalkohol und Phosphite. Sie sind meist amorph. — $Ca(CH_4O_3P)_2 + 2H_2O$. — $Ba(CH_4O_3P)_2$.

Dimethylester der phosphorigen Säure, Dimethylphosphit, dimethylphosphorige Säure $C_2H_7O_3P = (CH_3 \cdot O)_2P \cdot OH$. *B.* Siehe unten den Trimethylester. — Kp_{8-10}: 56,5°. D_0^0: 1,2184; D_0^{20}: 1,1909 (ARBUSOW, *B.* **38**, 1172; *C.* **1906** II, 749).

Trimethylester der phosphorigen Säure, Trimethylphosphit $C_3H_9O_3P = P(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus PCl_3 und Natriummethylat; man trennt von gleichzeitig entstandenem $(CH_3 \cdot O)_2P \cdot OH$ und $(CH_3 \cdot O)_3PO$ durch fraktionierte Destillation (ARBUSOW, *B.* **38**, 1172; *C.* **1906** II, 749; vgl. JÄHNE, *A.* **256**, 281). — Kp_{760}: 111—112°. D_0^0: 1,0790; D_0^{20}: 1,0540. — $[P(O \cdot CH_3)_3]_2 + CuI$. F: 69—70° (ARBUSOW). — $P(O \cdot CH_3)_3 + CuCl$. F: 190—192° (A.). — $P(O \cdot CH_3)_3 + CuBr$. F: 180—182° (A.). — $P(O \cdot CH_3)_3 + CuI$. F: 175—177° (A.). — $P(O \cdot CH_3)_3 + AuCl$. *B.* Aus Methylalkohol und $PCl_3 + AuCl$ (LINDET, *A. ch.* [6] **11**, 190) in äther. Lösung (LEVI-MALVANO, *R. A. L.* [5] **17** I, 850). Aus $AuCl_3$ in Alkohol mittels $P(O \cdot CH_3)_3$ (L.-M., *R. A. L.* [5] **17** I, 848). Nadeln. F: 100—101° (LI.). — $P(O \cdot CH_3)_3 + AuCl + 2NH_3$. Prismen. F: 75—76° (L.-M.). — $[P(O \cdot CH_3)_3]_2 + PtCl_2$. *B.* Aus Methylalkohol und $2PCl_3 + PtCl_2$ (SCHÜTZENBERGER, FONTAINE, *Bl.* [2] **18**, 157; ROSENHEIM, LÖWENSTAMM, *Z. a. Ch.* **37**, 398). Weiße prismatische Nadeln. — $[P(O \cdot CH_3)_3]_2 + PtBr_2$. *B.* Man bringt PBr_3 bei 250° mit Platinschwarz zur Reaktion und behandelt die rotbraune Schmelze mit Methylalkohol (ROSENHEIM, LÖWENSTAMM, *Z. a. Ch.* **37**, 402 Anm.; ROSENHEIM, LEVI, *Z. a. Ch.* **43**, 44). Aus Methylalkohol und $2PBr_3 + PtBr_2$ (ROSENHEIM, LEVI). Weiße sechsseitige Tafeln. F: 136° (ROSENHEIM, LEVI). — $[P(O \cdot CH_3)_3]_2 + PtCl_2 + 2NH_3$. Weiße Krystalle (S., F., *Bl.* [2] **18**, 157; ROSENHEIM, LEVI, *Z. a. Ch.* **43**, 41). — $P(O \cdot CH_3)_3 + PtCl_2$. *B.* Aus Methylalkohol und $PCl_3 + PtCl_2$ (SCHÜTZENBERGER, FONTAINE, *Bl.* [2] **18**, 101). Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). — $2[P(O \cdot CH_3)_3 + AuCl] + PtCl_4$. Gelbliche Nadeln (LEVI-MALVANO).

Dichlorid der methylphosphorigen Säure $CH_3OCl_2P = CH_3 \cdot O \cdot PCl_2$. *B.* Durch Eintropfenlassen von 1 Tl. Methylalkohol in 1 Tl. PCl_3 und Beendigung der Reaktion auf dem Wasserbade (KOWALEWSKI, *C.* **1897** II, 333). — Farblose rauchende Flüssigkeit. Kp_{758}: 95—96°. D_4^0: 1,4275; D_4^{19}: 1,3980; D_4 beim Kp: 1,2787. n_D: 1,47725.

Monomethylester der Unterphosphorsäure (Methylunterphosphorsäure) $CH_6O_6P_2 = CH_3 \cdot O \cdot P_2O_3(OH)_3$. *B.* Das Calciumsalz entsteht bei 8-tägigem Stehen des Unterphosphorsäuretetramethylesters (s. u.) mit H_2O und $CaCO_3$ bei 40° (SÄNGER, *A.* **232**, 13). — $Ca \cdot CH_4O_6P_2 + 5H_2O$. Kleine Nadeln.

Tetramethylester der Unterphosphorsäure $C_4H_{12}O_6P_2 = P_2O_2(O \cdot CH_3)_4$. Nach ROSENHEIM, STADLER, JACOBSOHN (*B.* **39**, 2843) und ROSENHEIM, PRITZE (*B.* **41**, 2710) entspricht die Molekulargröße der Formel $PO_3(CH_3)_2$. *B.* Bei 40-tägigem Stehen von Silberhypophosphat mit (8 Mol.) Methyljodid in der Kälte (SÄNGER, *A.* **232**, 11). — Dickflüssig. D^{15}: 1,109 (S.); D^{25}: 1,306 (R., P.). — Zerfällt bei der Destillation in die Ester der phosphorigen Säure und Phosphorsäure. Wird durch kaltes Wasser langsam in Methylalkohol und den Monomethylester zerlegt. Beim Kochen mit Wasser werden Methylalkohol, phosphorige Säure und Phosphorsäure gebildet.

Monomethylester der Phosphorsäure, Monomethylphosphat, Monomethylphosphorsäure $CH_5O_4P = CH_3 \cdot O \cdot PO(OH)_2$. *B.* Neben wenig Dimethylphosphorsäure beim Eintröpfeln von Methylalkohol in $POCl_3$ (SCHIFF, *A.* **102**, 337). Aus Methylalkohol und P_2O_5 (LOSSEN, KÖHLER, *A.* **262**, 210). — *Darst.* Durch Eintragen von P_2O_5 in Methylalkohol, welcher mit trocknem Äther verdünnt ist; Trennung von der Dimethylphosphorsäure durch das Ba-Salz (CAVALIER, *Bl.* [3] **19**, 883; *A. ch.* [7] **18**, 453). — Neutralisationswärme: CAVALIER, *C. r.* **126**, 1142; *Bl.* [3] **19**, 958. — $NH_4 \cdot CH_4O_4P$. Schmilzt unterhalb 100° unter Verlust von NH_3 (C.). — $Na \cdot CH_4O_4P$. Leicht lösliche, zerfließliche Krystalle (C.). — $K \cdot CH_4O_4P$. Harte, nicht zerfließliche Krystalle (C.). — $Ag_2 \cdot CH_3O_4P$. Krystalle (L., K.). — $Ca(CH_4O_4P)_2$. Ziemlich löslich in Wasser (C.). — $Ca \cdot CH_3O_4P + 2H_2O$. Blätter (S.). — $Sr(CH_4O_4P)_2 + H_2O$ (C.). — $Ba(CH_4O_4P)_2 + H_2O$. 100 g wäßrige Lösung enthalten bei 15°: 23,1 g, bei 85°: 28,6 g (C.). — $Ba \cdot CH_3O_4P$. Krystallisiert nach SCHIFF (*A.* **102**, 337) mit 2 Mol. Wasser, nach CAVALIER (*Bl.* [3] **19**, 884; *A. ch.* [7] **18**, 435) mit 1 Mol. Wasser. 100 g Wasser enthalten bei 15°: 1,83 g, bei 70°: 0,52 g wasserfreies Salz (C.).

Dimethylester der Phosphorsäure, Dimethylphosphat, Dimethylphosphorsäure $C_2H_7O_4P = (CH_3 \cdot O)_2PO \cdot OH$. Bildet sich in vorwiegender Menge, wenn man $POCl_3$ in

Methylalkohol gießt (SCHIFF, *A.* 102, 334). Aus P_2O_5 und Methylalkohol (CAVALIER, *C. r.* 126, 1214). — Die freie Säure ist ein Sirup (S.). Neutralisationswärme: CAVALIER, *C. r.* 126, 1214; *Bl.* [3] 19, 959; *A. ch.* [7] 18, 458. — $Ag \cdot C_2H_6O_4P$. Blätter; leicht löslich in Wasser (LOSSEN, KÖHLER, *A.* 262, 211). — $Ca(C_2H_6O_4P)_2$ (bei 150°) (S.). — Bariumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser und schlecht krystallisierbar (C., *Bl.* [3] 19, 886). — $Pb(C_2H_6O_4P)_2$. Feine Nadeln. F: 155°. Leichter löslich in warmem als in kaltem Wasser. Zersetzt sich bei 225° in Phosphorsäuretrimethylester und methylphosphorsaures Blei (C., *Bl.* [3] 19, 886).

Trimethylester der Phosphorsäure, Trimethylphosphat $C_3H_9O_4P = PO(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus phosphorsaurem Silber und CH_3I (WEGER, *A.* 221, 89). — Kp: 197,2° (korr.) (WEGER, *A.* 221, 89); Kp_{24}: 85°; Kp_{36}: 97°; Kp_{60}: 110°; Kp_{100}: 125°; Kp_{260}: 150°; Kp_{372}: 165°; Kp_{573}: 180°; Kp_{760}: 192° (CAVALIER, *Bl.* [3] 19, 887; *A. ch.* [7] 18, 460); Kp_{8-10}: 72—73°; Kp_{760}: 192—193° (ARBUSOW, *B.* 38, 1172; *C.* 1906 II, 749). D^0: 1,2378 (WEGER); D^0: 1,2365; D^{15}: 1,2195 (C., *Bl.* [3] 19, 887); D_0^0: 1,2156; $D_0^{19,5}$: 1,1971 (A., *C.* 1906 II, 749). Ausdehnung: WEGER, *A.* 221, 89. Verseifungsgeschwindigkeit: CAVALIER, *C. r.* 127, 114. — $[PO(O\cdot CH_3)_3]_2 + PtBr_4$. *B.* Aus $[P(O\cdot CH_3)_3]_2 + PtBr_2$ und Brom in Benzol (ROSENHEIM, LEVY, *Z. a. Ch.* 43, 45). Orangerot. Schmilzt bei 155° unter Platinabscheidung und Bromentwicklung. — $PO(O\cdot CH_3)_3 + PtCl_2Br_2$. *B.* Aus Phosphorigsäuretrimethylesterplatochlorid und Brom (ROSENHEIM, LÖWENSTAMM, *Z. a. Ch.* 37, 401). Rote Tafeln.

Methylphosphorsäuredichlorid $CH_3O_2Cl_2P = CH_3\cdot O\cdot POCl_2$. *B.* Aus $OP(O\cdot CH_3)_3$ und $POCl_3$ (CAVERS, *Soc.* 81, 1373). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{15}: 62,64°. Raucht an der Luft. Kann nicht unter atmosphärischem Druck destilliert werden.

Tetramethylester der Pyrophosphorsäure $C_4H_{12}O_7P_2 = (CH_3\cdot O)_4P_2O_3$. *B.* Aus Silberpyrophosphat und Methyljodid (ROSENHEIM, PRITZE, *B.* 41, 2709). — Farbloses Öl. D^{24}: 1,439. Unlöslich in Wasser. Wird durch Wasser allmählich zersetzt.

Monomethylester der Thiophosphorsäure, Methylthiophosphorsäure $CH_5O_3SP = CH_3\cdot O\cdot PS(OH)_2$. *B.* Das Salz $PS(O\cdot CH_3)(O\cdot HgCl)_2$ entsteht beim Erhitzen des Salzes $2HgCl_2 + PS(O\cdot CH_3)_3$ auf 103° (PISTSCHIMUKA, *B.* 41, 3855). Das Salz $PS(O\cdot CH_3)(O\cdot TlCl_2)_2$ entsteht aus Thiophosphorsäuretrimethylester und $TlCl_3$ (P.). — $CH_3O_3SP(HgCl)_2$ (P.). — $CH_3O_3SP(TlCl_2)_2$. Gelbe Schuppen; schmilzt nicht bis 200° (P.).

Dimethylester der Thiophosphorsäure, Dimethylthiophosphorsäure $C_2H_7O_3SP = (CH_3\cdot O)_2PS(OH)$. *B.* Das Ag-Salz entsteht, wenn man den Thiophosphorsäuretrimethylester mit Natriummethylat umsetzt und das erhaltene Na-Salz mit $AgNO_3$ zur Reaktion bringt, oder neben Methylnitrat, wenn man den Thiophosphorsäuretrimethylester mit $AgNO_3$ in Alkohol oder Äther umsetzt (P., *B.* 41, 3856). — $Ag\cdot C_2H_6O_3SP$. Weiße Nadeln.

O.O′.O″-Trimethylester der Thiophosphorsäure $C_3H_9O_3SP = SP(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Methylthiophosphorsäuredichlorid und methylalkoh. Natriummethylat oder aus $SPCl_3$ und methylalkoh. Natriummethylat (P., *B.* 41, 3855). — Farblose, ozonähnlich riechende, an der Luft und beim Mischen mit Alkohol rauchende Flüssigkeit. Kp_{80}: 82°; Kp_{13}: 78°. D_0^0: 1,2192. — $C_3H_9O_3SP + 2HgCl_2$. — $C_3H_9O_3SP + 2FeCl_3$. — Verbindung $SP(O\cdot CH_3)_3 + 2SP(O\cdot CH_3)_2(O\cdot FeCl_2)$ (?). *B.* Beim Erhitzen von $C_3H_9O_3SP + 2FeCl_3$ auf 145° (P.).

O.O′.S-Trimethylester der Thiophosphorsäure $C_3H_9O_3SP = CH_3\cdot S\cdot PO(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Ag-Salz der Dimethylthiophosphorsäure mittels CH_3I in Methylalkohol (P., *B.* 41, 3858). — Kp_{12}: 103°. D_0^0: 1,2685.

Methylthiophosphorsäuredichlorid $CH_3OCl_2SP = CH_3\cdot O\cdot PSCl_2$. *B.* Aus Methylalkohol und $PSCl_3$ (P., *B.* 41, 3854). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{60}: 70°. D_0^0: 1,4989. — Gibt mit Natriummethylat den Trimethylester der Thiophosphorsäure.

Dithiophosphorsäuredimethylester $C_2H_7O_2S_2P = (CH_3)_2PHO_2S_2$. *B.* Siehe unten Dithiophosphorsäuretrimethylester. — Zähe Flüssigkeit, die sich schon unter 100° zersetzt (KOWALEWSKI, *A.* 119, 306). Die Salze krystallisieren. — $Pb(C_2H_6O_2S_2P)_2$. Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter 100°.

Dithiophosphorsäuretrimethylester $C_3H_9O_2S_2P = (CH_3)_3PO_2S_2$. *B.* Entsteht neben $(CH_3)_2PHO_2S_2$ beim Übergießen von 1 Tl. P_2S_5 mit 5 Tln. Methylalkohol; man entfernt den Dithiophosphorsäuredimethylester durch Wasser (KOWALEWSKI, *A.* 119, 303). — Öl. Schwer löslich in Wasser.

Trimethylester der arsenigen Säure, Trimethylarsenit $C_3H_9O_3As = As(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Kieselsäuretetramethylester und As_2O_3 im Rohr bei 200° (CRAFTS, *Bl.* [2] 14, 104). Aus arsenigsaurem Silber und CH_3I bei 150° (C.). Aus $AsBr_3$ und Natriummethylat

in Methylalkohol (C.). Man kocht Methylalkohol mit As_2O_3 in Gegenwart von wasserfreiem Kupfersulfat (LANG, MACKEY, GORTNER, *Soc.* **93**, 1368). — Kp: 128—129° (C.). Spez. Gew.: 1,428 bei 9,6°/4° (C.).

Trimethylester der Arsensäure, Trimethylarseniat $C_3H_9O_4As = AsO(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus CH_3I und Ag_3AsO_4 (CRAFTS, *Bl.* [2] **14**, 101). — Kp: 213—215°. Spez. Gew.: 1,5591 bei 14,5°.

Trimethylester der antimonigen Säure, Trimethylantimonit $C_3H_9O_3Sb = Sb(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Man kocht Sb_2O_3 mit Methylalkohol unter Rückfluß in einem Kolben, der einen mit wasserfreiem Kupfersulfat gefüllten Soxhletapparat zur Bindung des entstandenen Wassers trägt (MACKEY, *Soc.* **95**, 606). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{30}: 65°. D: 1,025. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol. Wird durch Wasser sofort zersetzt.

Tetramethylester der Kieselsäure, Tetramethylsilicat $C_4H_{12}O_4Si = Si(O\cdot CH_3)_4$. *B.* Aus $SiCl_4$ und Methylalkohol (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [4] **9**, 35). — Kp: 120—122° (F., C.). D^0: 1,0589 (F., C.); $D_7^{?}$: 1,028037 (ABATI, *G.* **27** II, 452; *Ph. Ch.* **25**, 357). n_D: 1,36773 (ABATI). Verdampfungswärme, spezifische Wärme: KAHLENBERG, KÖNIG, *C.* **1908** II, 934. Dielektrizitätskonstante, elektrisches Leitvermögen: MATHEWS, *C.* **1906** I, 224.

Chlor-trimethoxy-silican, Chlor-trimethoxy-monosilan $C_3H_9O_3ClSi = ClSi(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Beim Erhitzen von (3 Mol.-Gew.) Tetramethylsilicat mit (1 Mol.-Gew.) $SiCl_4$ auf 150° (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [4] **9**, 39). — Ätherisch riechende Flüssigkeit; raucht an der Luft. Kp: 115,5°. Spez. Gew.: 1,1954 bei 0°.

Dichlor-dimethoxy-silican, Dichlor-dimethoxy-monosilan $C_2H_6O_2Cl_2Si = Cl_2Si(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. $(CH_3\cdot O)_3SiCl$ und 1 Mol.-Gew. $SiCl_4$ bei 160° (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [4] **9**, 40). — Kp: 98—103°. Spez. Gew.: 1,2595.

Trichlor-methoxy-silican, Trichlor-methoxy-monosilan $CH_3OCl_3Si = CH_3\cdot O\cdot SiCl_3$. *B.* 3 Mol.-Gew. $(CH_3\cdot O)_2SiCl_2$ werden mit 1 Mol.-Gew. $SiCl_4$ auf 220° erhitzt (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [4] **9**, 41). — Kp: 82—86°.

Hexamethyldisilicat $C_6H_{18}O_7Si_2 = Si_2O(O\cdot CH_3)_6$. *B.* Entsteht neben $(CH_3\cdot O)_4Si$ aus $SiCl_4$ und Methylalkohol (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [4] **9**, 35). — Kp: 201—202,5°. Spez. Gew.: 1,1441 bei 0°.

Methylester der Metaborsäure, Methylmetaborat $CH_3O_2B = CH_3\cdot O\cdot BO$. *B.* Beim Erhitzen von Borsäuretrimethylester mit Borsäure (SCHIFF, *A. Spl.* **5**, 185). — Dickflüssig. Zersetzt sich bei 160° unter Abscheidung von Trimethylborat.

Trimethylester der Borsäure, Trimethylborat $C_3H_9O_3B = B(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Beim Einleiten von BCl_3 in Methylalkohol (EBELMEN, BOUQUET, *A.* **60**, 252). Beim Erhitzen von Methylalkohol mit B_2O_3 auf 100° (H. SCHIFF, *A. Spl.* **5**, 183). Aus Boryldisulfat $(SO_4)_2B_2O_2$ und Methylalkohol (PICTET, KARL, *Bl.* [4] **3**, 1123). Aus $(CH_3\cdot O)_2BF$ oder $CH_3\cdot O\cdot BF_2$ und Natriummethylat (GASSELIN, *A. ch.* [7] **3**, 22). — Flüssigkeit, die mit grüner Flamme brennt. Kp: 72° (E., B.); Kp: 65° (S.); Kp: 55—56° (G.). D: 0,955 (E., B.); D^0: 0,940 (S.); D^0: 0,919 (G.); D^{20}: 0,915 (S.). Wirkt als Lösungsmittel ionisierend (WALDEN, *Ph. Ch.* **54**, 175). Dielektrizitätskonstante: WALDEN, *Ph. Ch.* **46**, 176. — Wird von Wasser zersetzt unter Bildung von Methylalkohol (G.). Liefert mit BF_3 zunächst $(CH_3\cdot O)_2BF$, bei weiterer Einw. $CH_3\cdot O\cdot BF_2$ (G.). Gibt beim Erhitzen mit B_2O_3 Methylmetaborat $CH_3\cdot O\cdot BO$ (S.). Bei der Reaktion mit Äthylmagnesiumhaloid in Äther auf dem Wasserbade und nachfolgender Zers. des erkalteten Reaktionsproduktes mit angesäuertem Wasser (wobei Verseifung des gebildeten Esters stattfindet) entsteht Äthylborsäure (KHOTINSKY, MELAMED, *B.* **42**, 3095). Bei der entsprechenden Reaktion mit $CH_3\cdot MgI$ entsteht neben Methylborsäure wenig eines selbstentzündlichen Gases, das vielleicht identisch mit Trimethylbor $(CH_3)_3B$ ist. Reagiert analog wie mit $C_2H_5\cdot MgHlg$ mit Phenylmagnesiumhaloid, wobei neben Phenylborsäure noch Toluol auftritt.

Dimethylesterfluorid der Borsäure $C_2H_6O_2FB = (CH_3\cdot O)_2BF$. *B.* Aus $CH_3\cdot O\cdot BF_2$ und Natriummethylat (GASSELIN, *A. ch.* [7] **3**, 18). Aus Borsäuretrimethylester und BF_3 (G., *A. ch.* [7] **3**, 25). — Flüssig. Kp: 53°. D^0: 1,053. Raucht an der Luft. Brennt mit grüner Flamme. Unlöslich in Kohlenwasserstoffen. — Wird von Wasser und Alkalien zerlegt in Methylalkohol, HF und $B(OH)_3$. Liefert mit Natriummethylat Borsäuretrimethylester.

Monomethylesterdifluorid der Borsäure $CH_3OF_2B = CH_3\cdot O\cdot BF_2$. *B.* Beim Einleiten von BF_3 in Methylalkohol bis zur Sättigung (GASSELIN, *A. ch.* [7] **3**, 11). Aus Bor-

säuretrimethylester und BF_3 (G., *A. ch.* [7] **3**, 26). Aus Natriummethylat und BF_3 (G., *A. ch.* [7] **3**, 26). — Prismen. F: 41,5°. Kp: 87°. Unlöslich in Kohlenwasserstoffen. — Wird durch Wasser und Alkalien zerlegt in Methylalkohol, HF und Borsäure. Liefert mit Natriummethylat $(CH_3\cdot O)_2BF$.

Methylderivat der Titansäure. Verbindung $C_3H_{12}O_7ClPTi = (CH_3\cdot O)_3TiCl + H_3PO_4$. Vgl. darüber Wehrlin, Giraud, *Bl.* [2] **30**, 248.

O-Methylhydroxylamin, α-Methylhydroxylamin, Methoxylamin $CH_5ON = CH_3\cdot O\cdot NH_2$. *B.* Aus Äthylbenzhydroximsäure-methylester $C_6H_5\cdot C(O\cdot C_2H_5):N\cdot O\cdot CH_3$ und Salzsäure (Lossen, Zanni, *A.* **182**, 225; vgl. Biddle, *Am.* **33**, 62). Bei der Einw. von mäßig konz. Chlorwasserstoffsäure auf den Methyläther des Benzaldoxims (Petraczek, *B.* **16**, 827). — $CH_5ON\cdot HCl$. Prismen (L., Z.). Wird aus der alkoholischen Lösung durch Äther in perlmutterglänzenden Schuppen gefällt (Petraczek, *B.* **16**, 827). F: 149° (Lossen, *B.* **16**, 827). Reduziert nicht Fehlingsche Lösung (B.). Wird das Hydrochlorid mit Chloroform und alkoh. Kali behandelt, so tritt ein isonitrilartiger Geruch [Bildung von $CH_3\cdot O\cdot N:C$ (?)] auf (Biddle, *Am.* **33**, 68). — $(CH_5ON\cdot HCl)_2 + PtCl_4$. Orangerote Prismen oder Tafeln (L.).

N-Methylhydroxylamin, β-Methylhydroxylamin $CH_5ON = CH_3\cdot NH\cdot OH$ s. Syst. No. 391, Monohydroxylamine.

Schwefelanalogon des Methylalkohols und seine funktionellen Derivate (ferner entsprechende Selen- und Tellur-Verbindungen).

Methanthiol, Methylmercaptan $CH_4S = CH_3\cdot SH$. *V.* Im menschlichen Harne nach dem Genuß von Spargel (Nencki, *J. Th.* **1891**, 193). — *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Schmelzen von Proteinkörpern (Eiweiß, Gluten) mit Kali (Sieber, Schoubenko, *J. Th.* **1892**, 8). Entsteht bei der Fäulnis von Eiweiß durch anaerobe Mikroben (Nencki, Sieber, *M.* **10**, 530; vgl. N., *B.* **34**, 201) und findet sich daher auch unter den Darmgasen (N., *M.* **10**, 862). Bildet sich bei Wachstum von Kotbakterien auf 2%iger Peptonlösung (Herter, *C.* **1906** I, 1796). Scheint bei der Einw. gespannter Wasserdämpfe auf Keratin zu entstehen (Bauer, *H.* **35**, 343). Bei der Fäulnis von Cystin (Wohlgemuth, *H.* **43**, 470). Bei der Destillation einer wäßr. Lösung von methylschwefelsaurem Kalium mit einer Lösung von KSH (Gregory, *A.* **15**, 239). Beim Erhitzen von Trithiocyanursäuretrimethylester mit wäßr. Ammoniak im Rohr auf 160—170° (Obermeyer, *B.* **20**, 2919). Neben Thiocarbanilid durch Reduktion von Phenylsenföl mit Aluminiumamalgam in Äther (Gutbier, *B.* **34**, 2034). — *Darst.* Aus methylschwefelsaurem Natrium und KSH durch Erwärmen der wäßr. Lösungen im Wasserbade (Klason, *B.* **20**, 3409). — Widerlich, nach faulem Kohl riechende Flüssigkeit. Kp: 5,8° bei 752 mm (K.). Bildet mit Wasser ein krystallisiertes Hydrat (K.). Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 296,81 Cal. (Thomsen, *Ph. Ch.* **52**, 343). — Gibt beim Einleiten in Schwefelchlorid ein chlorfreies Prod., das bei der Destillation im Vakuum Methyltrisulfid neben Schwefel liefert (K., *B.* **20**, 3414). — Gibt auf Bleipapier einen citronengelben Fleck, der an der Luft in kurzer Zeit wieder verschwindet (Busch, Holzmann, *B.* **34**, 341 Anm.).

Salze: Klason, *B.* **20**, 3410. — $Ag\cdot S\cdot CH_3$. Gelber krystallinischer Niederschlag. — $Hg(S\cdot CH_3)_2$. Fällt beim Einleiten von $CH_3\cdot SH$ in eine wäßrige Lösung von $Hg(CN)_2$ in mikroskopischen Prismen nieder. Schmilzt unter Zersetzung bei 175°. Fast unlöslich in Alkohol und Methylalkohol usw. — $CH_3\cdot S\cdot HgCl$. Feinkörniger Niederschlag, erhalten aus $HgCl_2$ und $CH_3\cdot SH$. — Verbindung mit Quecksilberacetat $(CH_3\cdot S)_2Hg + 2Hg(C_2H_3O_2)_2$, s. bei Quecksilberacetat, Syst. No. 158. — $Pb(S\cdot CH_3)_2$. Niederschlag, aus gelben mikroskopischen Tafeln bestehend. — $Bi(S\cdot CH_3)_3$. Mikroskopische gelbe Nadeln.

Dimethylsulfid $C_2H_6S = (CH_3)_2S$. *V.* Im Petroleum von Ohio (Mabery, Smith, *Am.* **13**, 237). Im Vorlaufe von afrikanischem und Reunion-Geraniumöl (Schimmel & Co., *C.* **1909** I, 1564). — *B.* Aus K_2S und CH_3Cl (Regnault, *A.* **34**, 26). Zur völligen Reinigung erhitzt man das Dimethylsulfid mit Kupferpulver auf 220—300° (Fincke, *B.* **27**, 1239). — Ätherisch und zugleich nach Meerrettich riechendes Öl. F: —83,2° (Carrara, Coppadoro, *G.* **33** I, 343). $Kp_{754,7}$: 37,1—37,5° (Beckmann, *J. pr.* [2] **17**, 453); Kp: 37,5° bis 38° (Fincke); Kp_{760}: 38° (Vespignani, *G.* **33** I, 76). D^{21}: 0,845 (Regnault); D_4^{21}: 0,8458 (Vespignani); D_4^0: 0,87022 (Thorpe, Jones, *Soc.* **63**, 288). Wirkt auf Salze ionisierend (Walden, *Ph. Ch.* **54**, 200). Molekulare Siedepunktserhöhung: 18,5 (Werner, *Z. a. Ch.* **15**, 24). Viscosität: Thorpe, Rodger, *Transact. Royal Soc. A* **185**, 498. Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 457,35 Cal. (Thomsen, *Ph. Ch.* **52**, 343). Aus-

dehnung: THORPE, JONES, *Soc.* 63, 287. Kritische Konstanten: FERRETTO, *G.* 30 I, 298; VESPIGNANI, *G.* 33 I, 77. Dielektrizitätskonstante: WALDEN, *Ph. Ch.* 46, 177; 54, 201. Elektrisches Leitvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 46, 177. — Chlor bildet die öligen Verbindungen $(CH_2Cl)_2S$, $(CHCl_2)_2S$ und $(CCl_3)_2S$, von denen nur die letzte unzersetzt bei 156° bis 160° siedet (RICHE, *A. ch.* [3] 43, 283). Vereinigt sich mit Brom in Gegenwart von Wasser zu der Verbindung $(CH_3)_2SBr_2$ (CAHOURS, *A.* 135, 354). Bei vorsichtigem Zusammenbringen mit 1 Mol.-Gew. Jod entsteht die Verbindung $(CH_3)_2SI_2$ (PATEIN, *Bl.* [2] 50, 205). Beim Erhitzen von Dimethylsulfid mit $^1/_{10}$ seines Gewichtes Jod auf 120° entsteht $S(CH_3)_3I$ (CARRARA, *G.* 22 I, 408).]

Dibromid $(CH_3)_2SBr_2$. *B.* Aus Dimethylsulfid und Brom in Gegenwart von Wasser (CAHOURS, *A.* 135, 354; PATEIN, *Bl.* [2] 50, 202) oder in Äther (HANTZSCH, HIBBERT, *B.* 40, 1514). Gelbe Krystalle; löslich in Wasser. Die wäßr. Lösung ist farblos (P.; H., H.). Die Verbindung ist in Wasser vollständig hydrolysiert (H., H.). Elektrisches Leitungsvermögen: H., H. — Dijodid $(CH_3)_2SI_2$. *B.* Aus Dimethylsulfid und Jod bei vorsichtigem Zusammenbringen äquimolekularer Mengen (PATEIN, *Bl.* [2] 50, 205). Jodfarbene Krystalle. Unlöslich in Wasser. Gibt mit AgCN Dimethylsulfid.

Verbindungen von Dimethylsulfid mit Metallsalzen.

$(CH_3)_2S + 2CuCl$. Farblose Tafeln. Sehr unbeständig (WERNER, *Z. a. Ch.* 15, 13; PHILLIPS, *Am. Soc.* 23, 255). — $(CH_3)_2S + AuCl$. Weiß. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Zersetzt sich oberhalb 100°. Ist lichtempfindlich (PH., *Am. Soc.* 23, 257).

$(CH_3)_2S + ZnBr_2$. Krystalle (PATEIN, *Bl.* [3] 3, 168). — $(CH_3)_2S + CdI_2$ (W.). — $(CH_3)_2S + HgI_2$. Gelbe Nadeln (aus Aceton). F: 75° (SMILES, *Soc.* 77, 164). — $[(CH_3)_2S]_2 + 3HgCl_2$. Nadeln. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 150—151°. Löslich in Wasser, reichlicher in Alkohol, Chloroform, Benzol. Wird durch Licht zersetzt (PHILLIPS).

$[(CH_3)_2S]_2 + SnCl_4$. Weiße, krystallinische, zerfließliche Masse (WERNER, *Z. a. Ch.* 17, 101). — $[(CH_3)_2S]_2 + SnBr_4$. Gelbe Masse. F: 85—87° (W.).

$[(CH_3)_2S]_2 + PdCl_2$. Orangefarbene Nadeln. F: 124° (PH., *Am. Soc.* 23, 250), 130° (ARDELL, *Z. a. Ch.* 14, 143). Löslich in 666 Tln. kalten Wassers, sowie in Benzol, Äther, Alkohol, Chloroform. — $[(CH_3)_2S]_2 + PdBr_2$. F: 125° (A.). — $[(CH_3)_2S]_2 + PdI_2$. Schwarzrot (A.). — $[(CH_3)_2S]_2 + Pd(NO_2)_2$. F: 45° (A.).

$[(CH_3)_2S]_2 + PtCl_2$. Von dieser Zusammensetzung existieren drei isomere Verbindungen (ENEBUSKE, *J. pr.* [2] 38, 358; KLASON, *J. pr.* [2] 67, 24): α-Verbindung. Citronengelbe durchsichtige Krystalle. F: 159°. β-Verbindung. Lichtgelbe Tafeln mit 1 Mol. Chloroform (aus Chloroform). Wird unter Abgabe des Chloroforms bald matt. F: 159°. γ-Verbindung. Rot, amorph, unlöslich. — $[(CH_3)_2S]_2 + PtBr_2$. Hochgelbe Krystalle (E.). — $[(CH_3)_2S]_2 + PtI_2$. Rubinrote Krystalle. Zersetzt sich bei 172° (E.). — $[(CH_3)_2S]_2 + PtSO_4 + 2H_2O$. Gelbliche Krystallkrusten. F: 91°. Leicht löslich in Wasser (E.). — $[(CH_3)_2S]_2 + PtCrO_4$. Rotbrauner Niederschlag. Unlöslich in Alkohol und Chloroform (E.). — $[(CH_3)_2S]_2 + Pt(NO_3)_2$. Weiße Tafeln. Löslich in Chloroform (E.). — $[(CH_3)_2S]_2 + Pt(NO_2)_2$. Bräunliche Nadeln. F: 156° (E.). — $[(CH_3)_2S]_2 + PtCl_2 + (NH_3)_2$. Weiße Prismen (aus Alkohol und Äther) (K., *J. pr.* [2] 67, 37). — $[(CH_3)_2S]_3 + 2PtCl_2$. Gelbes Pulver. Unlöslich in Wasser und Chloroform (E., *J. pr.* [2] 38, 363). — $(CH_3)_2S + PtCl_2 + (NH_3)_2 + H_2O$. Farblose Prismen (K., *J. pr.* [2] 67, 38).

$[(CH_3)_2S]_2 + PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver. Zersetzt sich bei 218° ohne zu schmelzen (E., *J. pr.* [2] 38, 365). — $[(CH_3)_2S]_2 + PtCl_2Br_2$. Orangegelb (E.). — $[(CH_3)_2S]_2 + PtBr_4$. Rotbraune Krystalle (E.). — $[(CH_3)_2S]_2 + PtCl_2I_2$. Grünlichschwarzes Krystallpulver (E.). — $[(CH_3)_2S]_2 + PtBr_2I_2$. Grünlichschwarzes Krystallpulver (E.). — $[(CH_3)_2S]_2 + PtI_4$. Fast schwarzes Krystallpulver (E.).

Dimethylsulfoxyd $C_2H_6OS = (CH_3)_2SO$. *B.* Das salpetersaure Salz entsteht bei der Einw. von konzentrierter Salpetersäure auf Dimethylsulfid; man erhält das freie Oxyd mittels $BaCO_3$ (SAIZEW, *A.* 144, 150). — Dickes Öl. Erstarrt in der Kälte krystallinisch. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Ist bei 100° etwas flüchtig; läßt sich aber nicht ohne Zers. destillieren. — Wird durch Zn (und H_2SO_4) zu Dimethylsulfid reduziert. — $C_2H_6OS \cdot HNO_3$. Zerfließliche Nadeln (aus Wasser) (S.); sehr leicht löslich in Wasser (S.). Elektrisches Leitvermögen: HANTZSCH, HIBBERT, *B.* 40, 1514. — Als bromwasserstoffsaures bezw. jodwasserstoffsaures Salz sind höchstwahrscheinlich das Dimethylsulfiddibromid bezw. -dijodid (s. oben) aufzufassen.

Dimethylsulfon $C_2H_6O_2S = (CH_3)_2SO_2$. *B.* Durch Erhitzen von Dimethylsulfid mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre (SAIZEW, *A.* 144, 148). Beim Erhitzen von Methylsulfonessigsäure $CH_3 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (BAUMANN, WALTER, *B.* 26, 1131). Beim Erhitzen von Sulfondiessigsäure $(CO_2H \cdot CH_2)_2SO_2$ auf 200° (LOVÉN, *B.* 17, 2819). — Prismen. Schmilzt bei 109° und siedet bei 238° ohne Zersetzung. Molekularbrechungsvermögen: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 347.

Trimethylsulfoniumhydroxyd, Trimethylsulfinhydroxyd $C_3H_{10}OS = (CH_3)_3S \cdot OH$. *B.* Entsteht in Form seines Jodids $C_3H_9S \cdot I$ bezw. seines Bromids $C_3H_9S \cdot Br$: aus Dimethylsulfid und Methyljodid (CAHOURS, *A.* **135**, 355; *A. ch.* [5] **10**, 15); beim Erhitzen von Dimethylsulfid mit Jod auf 110—120° (CARRARA, *G.* **22** I, 408); aus Dimethylsulfid bei der Einw. von Methylenjodid (CAH., *A. ch.* [5] **10**, 34), Äthylenbromid (CAH., *A. ch.* [5] **10**, 36), Acetyljodid (CAH., *A. ch.* [5] **10**, 29) oder Bromcyan (CAH., *A. ch.* [5] **10**, 29); beim Erhitzen von Dimethyldisulfid oder von Dimethyltrisulfid mit Methyljodid auf 100° (DAVIES, *B.* **24**, 3548); aus Methyljodid beim Erhitzen mit Schwefel auf 160—190° (KLINGER, *B.* **10**, 1880), mit Na_2S auf 100° (KLINGER, MAASSEN, *A.* **252**, 257) oder mit As_2S_3 auf 100° (KLINGER, *B.* **15**, 881); bei der Einw. von Methyljodid auf Trithioacetaldehyd (KLINGER, *B.* **10**, 1879) oder auf Trithioformaldehyd (REYCHLER, *Bl.* [3] **33**, 1228); bei der Einw. von Methyljodid auf Methylrhodanid (CAHOURS, *A. ch.* [5] **10**, 31) oder Äthylrhodanid (DEHN, *A. Spl.* **4**, 106). — Aus dem Jodid erhält man die freie Base durch Behandeln mit Ag_2O (CAH., *A.* **135**, 355; *A. ch.* [5] **10**, 16).

Die freie Base ist ein schweres, isonitrilartig riechendes Öl, das sich in Wasser in allen Verhältnissen löst. Zieht aus der Luft CO_2 an unter Bildung eines krystallinischen Carbonates (KL., *B.* **10**, 1881). Elektrokapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **9**, 85.

Trimethylsulfoniumsalze. $C_3H_9S \cdot Br$. Prismen aus Wasser (CAHOURS, *A. ch.* [5] **10**, 36). — $C_3H_9S \cdot I$. Prismen aus Wasser. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in kaltem Alkohol, Äther (CAH., *A.* **135**, 355; *A. ch.* [5] **10**, 15; DEHN, *A. Spl.* **4**, 106). Zerfällt bei 215°, ohne zu schmelzen, in $(CH_3)_2S$ und CH_3I (KLINGER, *B.* **10**, 1879; vgl. STRÖMHOLM, *B.* **33**, 827). Leitvermögen und Molekulargewicht in flüssigem SO_2: WALDEN, *B.* **32**, 2864; WALDEN, CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* **39**, 527, 544, 554, 579; in flüssigem Ammoniak: FRANKLIN, *Ph. Ch.* **69**, 296; in Aceton: CARRARA, *G.* **27** I, 207. — $C_3H_9S \cdot I + CHI_3$. *B.* Aus äquivalenten Mengen $(CH_3)_3S \cdot I$ und Jodoform (BAYER & Co., D. R. P. 97207; *C.* **1898** II, 524). Hellgelbe Nadeln. F: 162° — $C_3H_9S \cdot Br_3$. *B.* Aus $(CH_3)_3S \cdot Br$ und Bromwasser (TINKLER, *Soc.* **93**, 1617). Absorptionsspektrum: T. — $C_3H_9S \cdot Cl_4I$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf $(CH_3)_3S \cdot I$ (DOBBIN, MASSON, *J. pr.* [2] **31**, 40). Aus $(CH_3)_3S \cdot Cl$ und ICl (D., M., *J. pr.* [2] **31**, 41). Aus $(CH_3)_3S \cdot Cl$ bei der Einw. von $HICl_4$ (WEINLAND, *Soc.* **89**, 1636). Aus der Verbindung $(CH_3)_3S \cdot Cl_4I$ bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. NaOH (W., *Soc.* **89**, 1636). Gelbe Krystalle aus Alkohol. F: 103—104° (Zers.). — $C_3H_9S \cdot Cl_4I + 2NH_3$. *B.* Aus $(CH_3)_3S \cdot Cl_4I$ und NH_3-Gas (D., M., *J. pr.* [2] **31**, 41). Zersetzt sich an der Luft. — $C_3H_9S \cdot Cl_4I$. *B.* Aus $(CH_3)_3S \cdot I$ in 90%igem Eisessig durch Einw. von Chlor (W., *Soc.* **89**, 1635). Gelber Niederschlag. Entwickelt beim Erhitzen bei 80° Chlor, bei 168° Jod. Gibt mit 2 Mol.-Gew. NaOH die Verbindung $C_3H_9S \cdot Cl_2I$. — $C_3H_9S \cdot ClBrI$. *B.* Aus $(CH_3)_3SBr$ und ICl (D., M., *J. pr.* [2] **31**, 42). Krystalle aus Alkohol. F: 87° (Zers.). — $C_3H_9S \cdot Br_2I$. *B.* Aus $(CH_3)_3S \cdot I$ und Brom (D., M., *J. pr.* [2] **31**, 37). Orangerote Krystalle aus Alkohol. F: 94—95° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol, Äther. — $C_3H_9S \cdot Br_2I + 2NH_3$. *B.* Bei der Einw. von NH_3-Gas auf $(CH_3)_3S \cdot Br_2I$ (D., M., *J. pr.* [2] **31**, 39). Amorph. F: 75—80° (Zers.). Nur in einer NH_3-Atmosphäre beständig. — $(CH_3)_3S \cdot I_3$. *B.* Aus $(CH_3)_3S \cdot I$ und Jod in Wasser (TINKLER, *Soc.* **93**, 1611). Absorptionsspektrum: T. — Sulfid $(C_3H_9S)_2S$. *B.* Man teilt eine konz. wäßrige Lösung von $(CH_3)_3S \cdot OH$ in zwei gleiche Teile, sättigt den einen Teil mit H_2S und fügt dann den andern hinzu (CRUM-BROWN, BLAIKIE, *J. pr.* [2] **23**, 400). Zersetzt sich bei starker Konzentration der wäßr. Lösung unter Bildung von $(CH_3)_2S$. — Sulfit $(C_3H_9S)_2SO_3$. *B.* Man teilt eine wäßr. Lösung von $(CH_3)_3S \cdot OH$ in zwei gleiche Teile, sättigt den einen mit SO_2 und fügt dann den andern hinzu (CRUM-BROWN, BLAIKIE, *J. pr.* [2] **23**, 397). Krystalle. Zersetzt sich gegen 170° unter Bildung von $(CH_3)_2S$ und $(CH_3)_2S \cdot SO_3 \cdot CH_3$. — Thiosulfat $(C_3H_9S)_2S_2O_3$. *B.* Aus Trimethylsulfoniumsulfhydroxyd durch Oxydation an der Luft (CR.-BR., BL., *J. pr.* [2] **23**, 395). Krystalle mit $1H_2O$. Wird über P_2O_5 wasserfrei. Leicht löslich in Wasser, Alkohol. — Methylthiosulfat $C_3H_9S \cdot O \cdot SO_2 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus $(C_3H_9S)_2S_2O_3$ durch Erhitzen auf ca. 135° [neben $(CH_3)_2S$] (CR.-BR., BL., *J. pr.* [2] **23**, 396). Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 100°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol. — Dithionat $(C_3H_9S)_2S_2O_6$. *B.* Durch Neutralisieren einer wäßr. Lösung von Dithionsäure mit $(CH_3)_3S \cdot OH$ (CR.-BR., BL., *J. pr.* [2] **23**, 399). Würfelförmige Krystalle mit $1H_2O$. Wird bei 120° wasserfrei. Unlöslich in Alkohol. Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 200° unter Bildung von $(CH_3)_2S$ und $C_3H_9S \cdot SO_4 \cdot CH_3$. — Oxalat siehe bei Oxalsäure, Syst. No. 170. — Salz der Antimonylweinsäure siehe bei Weinsäure, Syst. No. 250. — Pikrat siehe bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

$C_3H_9S \cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser (CAHOURS, *A. ch.* [5] **10**, 19; KLINGER, *B.* **10**, 1881). — $(C_3H_9S \cdot I)_2 + CdI_2$. *B.* Aus dem Salz $(CH_3)_3S \cdot I + CdI_2$ durch Einw. von Wasser, Alkohol oder Äther (KLINGER, MAASSEN, *A.* **252**, 258). Entsteht auch aus $(CH_3)_3S \cdot I$ und CdI_2 (K., M.). Weiße Nadeln aus Wasser. F: 185° bis 186°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_3H_9S \cdot I + CdI_2$. *B.* Beim Erhitzen von CH_3I und CdI_2 auf 100° (K., M., *A.* **252**, 258). Entsteht auch aus dem Salz $(C_3H_9S \cdot I)_2$

$+ CdI_2$ durch Auflösen in konz. CdI_2-Lösung (K., M.). Weiße Nadeln. F: 167—168°. — $(C_3H_9S\cdot Cl)_2 + HgCl_2$. B. Aus $HgCl_2$ und überschüssigem $(CH_3)_3S\cdot Cl$ (STRÖMHOLM, B. 31, 2283). Prismen. F: 202—203°. — $C_3H_9S\cdot Cl + HgCl_2$. B. Aus äquimolekularen Mengen der Komponenten (STR., B. 31, 2284). Nadeln. F: 193° (Zers.). — $C_3H_9S\cdot I + HgI_2$. B. Aus den Komponenten in wäßrig-alkoholischer Lösung (PATEIN, Bl. [3] 2, 161). Durch Erhitzen von CH_3I mit HgS auf 70° (HOFMANN, RABE, Z. a. Ch. 14, 293). Aus Dimethylsulfid-Dijodid und Quecksilbermethyljodid (SMILES, Soc. 77, 165). Aus Dimethylsulfid-Quecksilberjodid und Methyljodid (SM.). Gelbe Prismen aus Aceton. F: 165° (SM.); 160° (H., R.). — $C_3H_9S\cdot Cl + 2HgCl_2$. B. Aus den berechneten Mengen der Komponenten (STR., B. 31, 2284). Nadeln. F: 128°. — $C_3H_9S\cdot Cl + 6HgCl_2$. B. Aus den berechneten Mengen der Komponenten (STR., B. 31, 2284). Krystallpulver. F: 174°. — $C_3H_9S\cdot Cl + SnCl_2$. Krystalle. Beginnt bei 216° zu schmelzen und zersetzt sich dann (STR., B. 33, 828). — $C_3H_9S\cdot I + SnI_2$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (KL., M., A. 252, 259). — $C_3H_9S\cdot Cl + PbCl_2$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (STR., B. 33, 828). — $(C_3H_9S\cdot I)_3 + 2As_2I_3$. B. Beim Erhitzen von CH_3I mit As_2S_3 auf 100° (KL., M., A. 252, 262). Blauschwarze Nadeln. — $(C_3H_9S\cdot Cl)_2 + PtCl_4$. Orangefarbene Prismen (CAHOURS, A. 135, 356; A. ch. [5] 10, 19). 100 Tl. Wasser von 16° lösen 0,47 Tle. Salz (STR., B. 33, 828).

Halogenderivate von Trimethylsulfoniumverbindungen z. B. $(CH_3)_2(CHCl_2)S\cdot Cl$ s. Syst. No. 157.

Dimethyldisulfid $C_2H_6S_2 = CH_3\cdot S\cdot S\cdot CH_3$. V. Füllt Hohlräume in milchweißen Gangquarzen von Salangen in Norwegen aus und ist dort vielleicht durch Fäulnis paläozoischer Bakterien entstanden (SJÖGREN, C. 1907 I, 659). — B. Analog wie bei Diäthyldisulfid (Syst. No. 23). — Kp: 116—118° (CAHOURS, A. 61, 92), 112,1° unter 743,8 mm (PIERRE, A. 80, 128). Spez. Gew.: 1,06358 bei 0°, 1,046 bei 18°. — Verbindet sich mit Chlor zu $(CH_3)_2S_2Cl_4$, das gelbe, rhombische Krystallblätter bildet. Durch überschüssiges Chlor entsteht Perchlordimethylsulfid $(CCl_3)_2S$ (RICHE, A. 92, 356). Verdünnte Salpetersäure führt das Dimetyhldisulfid in Dimethyldisulfoxyd $(CH_3)_2S_2O_2$ über (LUKASCHEWICZ, Z. 1868, 641).

Dimethyldisulfoxyd $C_2H_6O_2S_2 = CH_3\cdot SO\cdot SO\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. HINSBERG, B. 41, 2836, 4294. — B. Beim Erwärmen von Dimethyldisulfid mit Salpetersäure (spez. Gew.: 1,2), die mit dem vierfachen Vol. Wasser verdünnt ist (LUKASCHEWICZ, Z. 1868, 641). — Öl. Verhält sich analog der entsprechenden Äthylverbindung (Syst. No. 23).

Dimethyltrisulfid $C_2H_6S_3 = (CH_3)_2S_3$. B. Man leitet $CH_3\cdot SH$ in Chlorschwefel und destilliert das Reaktionsprod. im Vakuum (KLASON, B. 20, 3414). Entsteht auch aus $(CH_3\cdot SO_4)_2Ca$ und Alkalipolysulfiden (CAHOURS, A. 61, 94). Man bringt Natriumtri-, -tetra- oder -pentasulfid in alkoh. Lösung mit Dimethylsulfat zur Reaktion und destilliert das erhaltene Öl im Vakuum (STRECKER, B. 41, 1105). — Schwach gelbes Öl von sehr unangenehmem Geruch. Siedet bei 170° unter geringer Zers. (K.); Kp_{14}: 60—62° (S.). D_4^0: 1,2162 (K.); D_4^{17}: 1,1999 (K.); D^{17}: 1,2114 (S.).

Methylthioschwefelsäure $CH_4O_3S_2 = CH_3\cdot S_2O_3H$ s. S. 284.

Dimethylselenid $C_2H_6Se = (CH_3)_2Se$. B. Man destilliert eine Lösung von Na_2Se (durch Eintragen von P_2Se_5 in Natronlauge bereitet) mit methylschwefelsaurem Kalium (JACKSON, A. 179, 1). — Höchst unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 58,2°. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Gibt mit $PtCl_4$ einen Niederschlag von $2(CH_3)_2Se + PtCl_4$, der aus Alkohol in gelben Blättchen krystallisiert. — Bildet mit konzentrierter Salpetersäure die Verbindung $(CH_3)_2SeO + HNO_3$ (Prismen, bei 90,5° schmelzend). — Dichlorid. $(CH_3)_2SeCl_2$. B. Aus der Verbindung $(CH_3)_2SeO + HNO_3$ in Wasser mittels HCl (J.) Blättrige Krystalle (aus Alkohol), F: 59,5°. — Dibromid. $(CH_3)_2SeBr_2$. Gelbe Blätter, F: 82°. — Dijodid. $(CH_3)_2SeI_2$.

Trimethylselenoniumhydroxyd, Trimethylseleninhydroxyd $C_3H_{10}OSe = (CH_3)_3Se\cdot OH$. B. Das Jodid entsteht beim Digerieren von Dibenzyldiselenid $(C_6H_5\cdot CH_2)_2Se_2$ mit überschüssigem Methyljodid (JACKSON, A. 179, 18). — Jodid. Prismen. — $[(CH_3)_3SeCl]_2 + PtCl_4$. Rote Oktaeder.

Dimethyldiselenid $C_2H_6Se_2 = CH_3\cdot Se\cdot Se\cdot CH_3$. B. Aus K_2Se_2 und methylschwefelsaurem Kalium (WÖHLER, DEAN, A. 97, 5; RATHKE, A. 152, 211). — Rötlichgelbe, unangenehm riechende Flüssigkeit. Schwerer als Wasser und darin unlöslicb. Löst sich in verdünnter Salpetersäure. Wird von konz. Salpetersäure zu Methanseleninsäure CH_4SeO_2 (Syst. No. 331a) oxydiert.

Dimethyltellurid $C_2H_6Te = (CH_3)_2Te$. B. Aus K_2Te und methylschwefelsaurem Barium (WÖHLER, DEAN, A. 93, 233). — Blaßgelbes, höchst unangenehm riechendes Öl. Kp: 82°.

Wird durch Salpetersäure zum Nitrat des Dimethyltelluroxyds (s. u.) oxydiert. — Dichlorid $(CH_3)_2TeCl_2$. *B.* Aus dem Nitrat des Dimethyltelluroxyds in Wasser mittels HCl (WÖHLER, DEAN, *A.* **93**, 235). Prismen. F: 97,5°. — Dibromid $(CH_3)_2TeBr_2$. Sechsseitige Prismen; F: 89° (W., D.; HEEREN, *J.* **1861**, 567). — Dijodid $(CH_3)_2TeI_2$. *B.* Beim Erwärmen von Tellur mit CH_3I auf 80° (DEMARÇAY, *Bl.* [2] **40**, 100). Zinnoberrote Prismen (aus Wasser oder Alkohol) (W., D.). Zersetzt sich langsam bei 100°, sehr schnell bei 120° unter Bildung von Tellurjodid (DEM.).

Dimethyltelluroxyd $C_2H_6OTe = (CH_3)_2TeO$. *B.* Das salpetersaure Salz entsteht beim Erwärmen von Dimethyltellurid mit Salpetersäure (WÖHLER, DEAN, *A.* **93**, 234; HEEREN, *J.* **1861**, 567); man erhält die freie Base durch Überführung des salpetersauren Salzes in das Dimethyltellurid-Dichlorid oder -Dijodid und durch Zerlegung der letzteren mittels Ag_2O (W., D.). — Krystallinisch. Zerfließt an der Luft und nimmt aus ihr Kohlensäure auf (W., D.). — $(CH_3)_2TeO + (CH_3)_2TeCl_2$. Prismen (D., W.). — $(CH_3)_2TeO + (CH_3)_2TeBr_2$ (H.). — $[(CH_3)_2TeO]_2 + H_2SO_4$ (H.). — $(CH_3)_2TeO + HNO_3$. Prismen (W., D.); löslich in Wasser und Alkohol (H.). — $[(CH_3)_2TeO]_2 + H_2CO_3$ (H.).

2. Äthanol, Äthylalkohol (Alkohol, Weingeist) $C_2H_6O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH$.

Literatur: MÄRCKER, M., Handbuch der Spiritusfabrikation, 9. Aufl., herausg. von M. DELBRÜCK [Berlin 1908]. — BRANNT, W. T., Practical Treatise on Destillation and Rectification of Alcohol, 2. Aufl. [London 1904]. — Bibliographie der gesamten wissenschaftlichen Literatur über den Alkohol und den Alkoholismus; redigiert und herausg. von E. ABDERHALDEN [Berlin 1904].

Der Alkohol ist in Form der durch Vergärung zuckerhaltiger Säfte gewonnenen „geistigen Getränke" seit den ältesten Zeiten bekannt (Zur Geschichte des Alkohols vgl. z. B.: KOPP, Geschichte der Chemie, IV [Braunschweig 1847], S. 273; BERTHELOT, *A. ch.* [6] **23**, 469)[1]). Im Mittelalter wurde bereits versucht, aus den Produkten der Gärung den Alkohol abzuscheiden und zu entwässern; aber erst LOWITZ (*Crells Annalen* **1796** I, 195) erhielt als erster „absoluten" Alkohol. LAVOISIER (*Oeuvres* t. II, S. 591; *Journ. de physique, de chimie etc.* **31**, 55) und SAUSSURE (*Journ. de physique etc.* **64**, 316; *Gilberts Annalen der Physik*, **29** [1808], 118, 268; *A. ch.* [1] **89**, 273) analysierten zuerst den Alkohol und ermittelten seine elementaren Bestandteile. Über die weitere Entwicklung der Erkenntnis von der chemischen Natur des Alkohols vgl. LADENBURG, Entwicklungsgeschichte d. Chemie, 4. Aufl. [Braunschweig 1907).

Vorkommen.

Alkohol ist ein Bestandteil aller durch Gärungsprozesse (mit oder ohne nachfolgende Destillation) gewonnenen geistigen Getränke, z. B. enthalten (nach KÖNIG, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel, 4. Aufl., Bd. I [Berlin 1903]) an Alkohol: leichtere Biere 1,63—5,78 Gew. °/₀ (im Mittel 3,69 °/₀); schwerere (Export-)Biere 3,2—5,83 Gew. °/₀ (im Mittel 4,29 °/₀); Ale 1,36—9,82 Gew. °/₀ (5,27 °/₀); Porter 2,08—9,04 Gew. °/₀ (5,16 °/₀); Weißbier 0,94—4,64 Gew. °/₀ (2,79 °/₀); Malzbier 1,25—6,97 Gew. °/₀ (3,74 °/₀); Mosel- und Saarweine (weiß) 4,59—9,27 (im Mittel 7,36) g in 100 ccm; Rheingauweine (weiß) 4,65—10,59 (8,12) g in 100 ccm; Bordeauxweine (rot) im Mittel 8,16 g in 100 ccm; spanische Weine 9,4—18,6 Vol. °/₀; Tokayer 7,22—14,75 g in 100 ccm; Schaumweine 6,75—11,87 g in 100 ccm; ital. Wermut bis 20,4 Vol. °/₀; Äpfelwein 1,83—7,14 g in 100 ccm; Johannisbeerwein 7,76—13,48 g in 100 ccm; Sake (japanischer Reiswein) im Mittel 12,52 g in 100 ccm; deutsche Branntweine 17,57—70,89 (im Mittel 33,03) Gew. °/₀; Arrak im Mittel ca. 51 Gew. °/₀; Rum 43—94 Gew. °/₀; echter Weinbranntwein (Kognak) 42,36—69,5 Vol. °/₀; Kumys (Milchwein) 0,15—3,62 °/₀; Kefir 0,16—1,22 °/₀.

Vorkommen von Alkohol in sehr geringen Mengen: Im Boden, namentlich in humusreichem, in den Gewässern (1 g in 1 cbm Regenwasser), im Schnee und in der Atmosphäre (MÜNTZ, *Jahresbericht üb. d. Fortschritte d. Tierchemie* **1881**, 101; *C. r.* **92**, 499). — Ester des Äthylalkohols sowie freier Alkohol finden sich in den unreifen Früchten von Heracleum giganteum, Pastinaca sativa, Anthriscus cerefolium (GUTZEIT, *A.* **177**, 344; *J.* **1879**, 905; *A.* **240**, 244). In frischen Pflanzenblättern (BERTHELOT, *C. r.* **128**, 1366; vgl. auch LIEBEN, *M.* **19**, 333), sowie in den tiefen Schichten der Holzstämme (DEVAUX, *C. r.* **128**, 1346). Über das Vorkommen in ätherischen Ölen s.: SEMMLER, Die ätherischen Öle, Bd. I [Leipzig 1906], S. 383; GILDEMEISTER und HOFFMANN, Die ätherischen Öle, 2. Aufl.

[1]) Nach dem für dieses Handbuch geltenden Literatur-Schlußtermin sind über die ältere Geschichte des Alkohols wichtige Mitteilungen erschienen. Vgl.: v. LIPPMANN, *Z. ang.* **25**, 1179, 1680, 2061; **26**, 46; SCHELENZ, *Z. ang.* **25**, 2526; v. LIPPMANN, *Ch. Z.* **36**, 630; **37**, 1, 1073, 1313, 1346, 1358, 1418, 1428.

[Miltitz b. Leipzig 1910], S. 365. — Im Harne der Diabetiker neben Aceton (LIEBEN, A. Spl. 7, 236; MARKOWNIKOW, A. 182, 362). Im Harne nach dem Genuß alkoholischer Getränke (L.). Im frischen Blut (vgl. JOLLY, C. r. 137, 771), in der Milch (A. BÉCHAMP, C. r. 76, 836) und in frischen tierischen Geweben (W. H. FORD, C. 1906 II, 1855; A. BÉCHAMP. C. r. 75, 1830; J. BÉCHAMP, C. r. 89, 573; LANDSBERG, H. 41, 505), ebenso in faulendem Fleisch (J. B.). Zum Vorkommen in normalen Geweben und Flüssigkeiten des tierischen Organismus vgl. auch: MAIGNON, C. r. 140, 1063, 1124; ferner REACH, C. 1907 I, 1141. — Äthylalkohol findet sich im rohen Holzgeist (HEMILIAN, B. 8, 661) und im Steinkohlenteer (WITT, B. 10, 2227).

Bildungen.

a) *Biochemische Bildungen:* Die wichtigste Bildung besteht in der alkoholischen Gärung von Zuckerarten — besonders von Hexosen $C_6H_{12}O_6$ — durch Hefepilze. Auf diesen Prozeß, der durch die Gleichung $C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_6O + 2CO_2$ ausgedrückt wird, ist das Vorkommen des Alkohols in den geistigen Getränken zurückzuführen. Er bildet ferner die Grundlage für die gewerbliche Herstellung des Alkohols (Spiritusbrennerei s. S. 294). Nicht alle Zuckerarten sind gärfähig, vgl. hierüber Syst. No. 111. Über das Mengenverhältnis von C_2H_6O zu CO_2 während des Verlaufs der Gärung vgl. LINDET, MARSAIS, C. r. 139, 1223; Bl. [3] 33, 207. Als Nebenprodukte treten bei den gewerblichen Gärungen auf: Homologe des Äthylalkohols [Propylalkohol, Isobutylalkohol und der „Gärungsamylalkohol", ein Gemisch von linksdrehendem Sekundärbutylcarbinol $C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$ mit Isobutylcarbinol $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$] ferner Glycerin und Bernsteinsäure, Essigsäure, Buttersäure und andere Fettsäuren, Milchsäure, Acetaldehyd, Acetal, Ester, Furfurol, basische und terpenartige Bestandteile, Mannit und sog. Gärungsgummi. Hierzu kommen, je nach der Beschaffenheit der verarbeiteten Materialien, zufällige Nebenprodukte verschiedener Art; vgl. z. B. v. LIPPMANN, Chemie der Zuckerarten, Bd. I [Braunschweig 1904], S. 378.

Der Vorgang der Vergärung kann von dem Lebensprozeß der Hefepilze getrennt werden; denn der Preßsaft einer mit Quarzsand und Kieselgur zerriebenen Hefe behält die Fähigkeit, Zuckerarten zu vergären (BUCHNER, B. 30, 117). Weitere Angaben über diese „zellfreie" Gärung s. Syst. No. 4857 unter Zymase.

Die Hefepilze sind nicht die einzigen (vgl. v. LIPPMANN, Chemie der Zuckerarten, Bd. I [Braunschweig 1904], S. 406) Mikroorganismen, welche die Spaltung von Zucker in Alkohol und Kohlendioxyd bewirken können; die alkoholische Gärung von Zucker kann auch durch Schimmelpilze (besonders Mucor-Arten) hervorgerufen werden. (Nähere Angaben hierüber finden sich in MÄRCKER-DELBRÜCK, Handbuch der Spiritusfabrikation, 9. Aufl. [Berlin 1908], S. 529—537.) Die in Ostasien geübte Bereitung von Sake (Reisbier) und ähnlichen Getränken beruht auf der gleichzeitigen Anwesenheit verzuckernder und vergärender Enzyme in gewissen Schimmelpilzen. Seit diese Verfahren in Europa bekannter geworden sind (vgl. z. B. KORSCHELT, DINGLERS Polytechn. Journal 230, 76, 172, 229, 330, 421), hat die Vergärung durch Schimmelpilze auch technische Bedeutung erlangt (s. S. 295 bei Darst.). — Häufig wird Alkohol als Produkt von Bakterien-Gärungen beobachtet, z. B. durch Spaltpilz-Gärung von Glycerin (FITZ, B. 9, 1348; 11, 1892, 1894; 12, 481), von Mannit (FITZ, B. 11, 1895), von citronensaurem Kalk (FI., B. 11, 1895), von glycerinsaurem Kalk (FI., B. 12, 474; vgl. auch FRANKLAND, FREW, Soc. 59, 81), von äpfelsaurem (FI., B. 11, 1896. 12, 481) und weinsaurem Kalk (FI., B. 12, 476) usw.

Ohne die Mitwirkung von Mikroorganismen, aber im Lebensprozeß erfolgt die Spaltung von Zucker zu Alkohol und Kohlendioxyd in pflanzlichen Organen (Erbsen, Zuckerrüben usw.), die unter Abschluß von Sauerstoff aufbewahrt werden, durch den „anaeroben Stoffwechsel". Übersicht über ältere Literatur: STOKLASA, JELÍNEK, VÍTEK, B. Ph. P. 3, 460; ferner: GODLEWSKI, POLZENIUSZ, C. 1901 II, 595; TAKAHASHI, C. 1902 II, 1330; STROHMER, C. 1903 I, 472, 592; NABOKICH, C. 1904 I, 194; STOKLASA, C. 1905 I, 36; STOKLASA, CZERNY, B. 36, 622; STOKLASA, C. 1904 I. 961; PALLADIN, KOSTYTSCHEW, H. 48, 214; C. 1906 II, 894; K., Bio. Z. 15, 164; C. 1909 I, 451; vgl. auch: SIMÁČEK, C. 1903 I, 1149; 1903 II, 589; STOKLASA, JELÍNEK, VÍTEK, C. 1904 I, 1016; STOKLASA, C. 1905 I, 36; ferner COHNHEIM, H. 39, 348; BATELLI, C. r. 137, 1079; MAIGNAN, C. r. 140, 1124. Über Bildung von Alkohol bei der anaeroben Atmung von Eiern vgl. ŠTĚPÁNEK, C. 1904 II, 548.

Alkohol entsteht bei der Fäulnis von Proteinsubstanzen, die von Kohlehydraten befreit sind (VITALI, C. 1900 I, 141).

b) *Rein chemische Bildungsweisen:* Bei der Absorption des Äthylens durch Schwefelsäure entsteht Äthylschwefelsäure, die beim Destillieren mit Wasser Äthylalkohol liefert (HENNEL, *Ann. d. Physik* 14, 282; vgl. dazu MELDOLA, *R. Meyers Jahrb. d. Chemie* 5, 120; BERTHELOT, A. ch. [3] 43, 385; C. r. 128, 862; FRITZSCHE, J. pr. [2] 65, 597; Ch. I. 20, 266). Äthylalkohol entsteht durch Erhitzen von Äthyljodid oder Äthylbromid mit 15 Tln. Wasser im geschlossenen Rohr auf 100° (NIEDERIST, A. 186, 390). — Durch

Erhitzen der wäßrigen Lösung von salpetrigsaurem Äthylamin (LINNEMANN, *A.* 144, 132). — Aus Äthan durch Oxydation mit Luft unter Verwendung von Kontaktsubstanzen, z. B. Kupfer (GLOCK, D. R. P. 109015; *C.* 1900 II, 304). — Bei der Reduktion von Acetaldehyd durch Natriumamalgam (WURTZ, *A.* 123, 140). Durch Überleiten von Acetaldehyd in Gegenwart von Wasserstoff über reduziertes Nickel bei 140° in glatter Reaktion (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* 137, 301). Aus Acetaldehyd unter dem Einfluß der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Wasserstoff (COMANDUCCI, *C.* 1909 I, 1530). Bei der Einw. von Rhodiummohr auf Ameisensäure und Acetaldehyd entstehen Äthylalkohol und CO_2 (SCHADE, *Ph. Ch.* 57, 19). Aus Essigsäureanhydrid durch Einw. von Natriumamalgam und darauf von Wasser (LINNEMANN, *A.* 148, 249). Durch Reduktion von Essigsäureamylester mit Natrium und Amylalkohol (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* 137, 60; *Bl.* [3] 31, 672). Aus Acetamid durch Reduktion mit Natrium und Amylalkohol, neben Äthylamin (SCHEUBLE, LÖBL, *M.* 25, 1100). — Aus Acetylen und Wasserstoff durch Einw. von Ozon bei starker Abkühlung (Société S. JAY, D. R. P. 149893; *C.* 1904 I, 1185). — Bei der gemeinschaftlichen Elektrolyse der Lösungen von essigsaurem Kalium (am + Pol) und glykolsaurem Kalium (am — Pol) (MILLER, HOFER, REINDEL, *B.* 28, 2437). — Alkohol entsteht neben Acetaldehyd und gasförmigen Zersetzungsprodukten durch Elektrolyse von Natriumpropionat bei Gegenwart von Natriumperchlorat (HOFER, MOEST, *A.* 323, 288). Aus milchsaurem Calcium bildet sich Alkohol durch Zerfall der wäßr. Lösung im Sonnenlicht bei Luftzutritt, neben Calciumacetat und -carbonat (DUCLAUX, *C. r.* 103, 881). Durch Erhitzen von Calciumlactat mit gelöschtem Kalk entsteht Alkohol neben Aceton und Isopropylalkohol (HANRIOT, *Bl.* [2] 43, 417; 45, 80; BUCHNER, MEISENHEIMER, *B.* 38, 626). — Aus Glykose durch Einw. von Kalilauge im Sonnenlicht (DUCLAUX, vgl. B., M., *B.* 37, 422). Aus Invertzucker durch Kochen mit starker Natronlauge in sehr geringer Menge (B., M., *B.* 38, 624); ebenso anscheinend in geringer Menge bei der Zers. von Hexosen mit kalter verd. Natronlauge im Dunkeln (MEISENHEIMER, *B.* 41, 1011). Bei der trocknen Destillation von Holz und ähnlichen cellulosehaltigen Rohstoffen im Chlorstrom bei höchstens 260° wird neben anderen Produkten Äthylalkohol erhalten (Bosnische Elektrizitäts-Aktien-Ges. D. R. P. 158086; *C.* 1905 I, 476).

Darstellung.

Die technische Darstellung des Äthylalkohols — Spiritusbrennerei — gründet sich auf die alkoholische Gärung von Zuckerarten (vgl. S. 293). Als Rohstoffe werden vorwiegend benutzt: Kartoffeln, Getreidearten (Roggen, Mais, Reis), Zuckerrüben, „Melasse“. Die in Deutschland besonders verwendeten Kartoffeln und die Getreidearten enthalten als für die Spiritusherstellung maßgebenden Bestandteil Stärke (s. Syst. No. 4766), die erst einer Umwandlung in gärfähigen Zucker bedarf; Zuckerrüben (Frankreich) und Melasse enthalten vorwiegend Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Die technische Gewinnung des Alkohols zerfällt in folgende Phasen: 1. Hydrolyse der Stärke unter Bildung eines durch Hefe vergärbaren Disaccharides („Verzuckerung“). Die Überführung erfolgt durch das im Malz (gekeimtem Getreide, besonders Gerste) enthaltene Enzym „Diastase“ (Syst. No. 4851), das die Stärke in Maltose $C_{12}H_{22}O_{11}$ (Syst. No. 4754) verwandelt; ein Teil wird nur zu Dextrinen (Syst. No. 4768) abgebaut, die während des nachfolgenden Gärprozesses durch Nachwirkung der Diastase noch partiell verzuckert und für die Alkoholbildung nutzbar werden. Dieser Prozeß fällt für zuckerhaltige Rohstoffe fort. — 2. Vergärung der zuckerhaltigen Lösung durch enzymatische Wirkung der Hefe, die zuerst den Rohrzucker in Glykose und Fructose bezw. die Maltose in 2 Mol. Glykose hydrolysiert und diese Monosaccharide zu Alkohol und Kohlendioxyd vergärt. — 3. Isolierung des Alkohols aus dem Gärungsgemisch.

Darst. von Alkohol aus Kartoffeln. (Bezüglich der technischen Einzelheiten sowie der Darst. aus Getreide, Zuckerrüben, Melasse und anderen seltener benutzten Rohstoffen muß auf die Spezialliteratur verwiesen werden. Vgl. z. B. MÄRCKER-DELBRÜCK, Handbuch der Spiritusfabrikation, 9. Aufl. [Berlin 1908]; s. ferner die Literaturübersicht in ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie [Berlin-Wien 1914], Bd. I, S. 793; über die Mykologie der Spiritusbrennerei vgl. LAFAR, Handb. der techn. Mykologie, Bd. V [Jena 1905 bis 1914], S. 258 ff.)

Die Kartoffeln werden in geschlossenen Apparaten („Henze-Dämpfern“) mit gespanntem Wasserdampf von $2^1/_2$—3 Atm. (125—135°) „aufgeschlossen“ und nach vollendeter Dämpfung plötzlich von dem Überdruck entlastet, wodurch die Kartoffeln in einen gleichmäßigen Brei verwandelt werden, der die Stärke in verkleistertem Zustand enthält und für die Einw. der Diastase geeignet ist. Daran schließt sich die Verzuckerung der so erhaltenen „Maische“ in mit Rührwerken versehenen Bottichen durch gequetschtes Malz bei ca. 60°. Die Maische kühlt man dann möglichst rasch (um schädliche Nebengärungen zu vermeiden) auf ca. 15—18° ab, wobei man eventuell eine Abtrennung der Flüssigkeit von den Trebern vornimmt. Nun wird die „süße“ Maische bei ca. 20° mit Kunsthefe „an-

gestellt" und vergoren, wobei durch Kühlung dafür zu sorgen ist, daß die Temp. während der Hauptgärung nicht über 27,5—30°, während der Nachgärung (Dextrinvergärung infolge diastatischer Nachwirkung) nicht über 26—29° steigt. Aus der vergorenen Maische wird schließlich der entstandene Alkohol durch Destillation unter gleichzeitiger Rektifikation abgetrieben. Es hinterbleibt „Schlempe" (durch die Gärung nicht veränderte Bestandteile der Kartoffeln und nicht flüchtige Gärungsprodukte enthaltend), während ein „Rohsprit" von 80—90°/₀ übergeht. Dieser wird zur Befreiung von dem begleitenden „Fuselöl" (s. Syst. No. 24) verdünnt, über Holzkohle filtriert (über ein Verfahren zur Vorreinigung durch Behandlung mit konzentrierten Salzlösungen vgl. J. TRAUBE, *Ch. Z.* **32**, 1226) und dann abermals rektifiziert, wobei eine weitgehende Trennung von niedrig siedenden Beimengungen und vom Fuselöl erzielt und ein ca. 96°/₀iger „Feinsprit" erhalten wird. In den ersten Anteilen des überdestillierenden Spiritus, dem Vorlauf, sind hauptsächlich aufgefunden worden: Acetaldehyd und Homologe, Äthylacetat, Essigsäure, Acetal, Crotonaldehyd und basische Bestandteile (PIERRE, PUCHOT, *A. ch.* [4] **22**, 234; KRÄMER, PINNER, *B.* **2**, 401; **3**, 75; **4**, 787; KEKULÉ, *B.* **4**, 718; ORDONNEAU, *C.* **1886**, 160).

In die Spiritusbrennerei, besonders diejenige aus Mais, hat sich auch die Verwendung von Schimmelpilzen (vgl. S. 293), z. B. Mucor Amylomyces, Eingang verschafft („Amyloverfahren"). Dieses Verfahren hat den Vorteil guter Ausbeute, da infolge der Verwendbarkeit sterilisierter Maischen Nebengärungen fast ganz vermieden werden, und leichter Ausführbarkeit in warmen Ländern, deren Klima die Malzbereitung erschwert. Meist wird das eigentliche Amyloverfahren kombiniert angewandt, indem man die verzuckernde Wirkung des Pilzes durch Zusatz von etwas Malz zur Maische unterstützt, seine Gärwirkung durch Hinzufügen geeigneter Hefe beschleunigt. Näheres s. in MÄRCKER-DELBRÜCKS Handb. d. Spiritusfabrikation, 9. Aufl. [Berlin 1908], S. 707 ff.; LAFAR, Handb. d. techn. Mykologie, Bd. V [Jena 1905—1914], S. 334 ff.

Darst. von absolutem und chemisch reinem Alkohol (Prüfung auf Reinheit und Entwässerung siehe S. 308—310). Die letzten Anteile Wasser lassen sich dem Alkohol durch Destillation nicht entziehen, da Alkohol und Wasser ein konstant bei 78,10° (760 mm), also tiefer als Alkohol, siedendes Gemisch (von 95,57 Gew. °/₀ Alkohol) bilden (vgl. YOUNG, FORTEY, *Soc.* **81**, 719; s. auch S. 296). Setzt man jedoch Benzol zu dem wasserhaltigen Alkohol, so läßt sich durch Fraktionierung absol. Alkohol gewinnen; es destilliert zuerst ein alles Wasser enthaltendes ternäres Gemisch (Wasser + Alkohol + Benzol) bei 64,85° über, dann folgt das überschüssige Benzol mit Alkohol als binäres Gemisch bei 68,25°, endlich wird reiner Alkohol vom Kp: 78,3° erhalten (YOUNG, *Soc.* **81**, 707; *C.* **1903** II, 869; D. R. P. 142502; *C.* **1903** II, 167). — Entwäßrung durch hygroskopische Stoffe: Ältere Verfahren der Wasserentziehung bestanden in der Behandlung mit geglühter Pottasche (LOWITZ, *Crells Annalen* **1796** I, 195) und entwässertem Kupfervitriol; auch beim Erhitzen von wasserhaltigem Alkohol mit Kieselsäureester auf 100° erhält man absoluten Alkohol (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [4] **9**, 5). — LIEBEN (*A.* **158**, 151) wandte wiederholte Destillation über metallischem Natrium an. — Im großen benutzt man Kalk oder Chlorcalcium, welch letzteres aber mit dem Alkohol eine Verbindung eingeht, die erst bei höherer Temperatur allen Alkohol abgibt, wodurch Verluste eintreten. Zur Entwäßrung des Alkohols durch Kalk (SOUBEIRAN, *A.* **30**, 356; MENDELEJEW, *Ann. d. Physik* **138**, 239; ERLENMEYER sen., *A.* **160**, 249) empfiehlt es sich, 0,55 kg Kalk pro 1 l 92—93°/₀igen Alkohol anzuwenden und 6 Stdn. am Rückflußkühler zu kochen. Der Alkohol ist dann mindestens 99,9°/₀ig (KAILAN, *M.* **28**, 927; vgl. PLÜCKER, *C.* **1909** I, 1973). Vollständige (vgl. BILTZ, *B.* **40**, 2184) Entwäßrung durch frischgeglühten Kalk: CRISMER, *C.* **1904** I, 1479. Bringt man zum Kalk noch etwas Ätzbaryt, so zeigt die eintretende Gelbfärbung der Flüssigkeit die eingetretene aber nicht unbedingt vollständige (CR.) Entwäßrung an (BERTHELOT, *J.* **1862**, 392). — Zur Darstellung von absolutem Alkohol kann man ferner 90—95°/₀igen Alkohol über Calciumcarbid destillieren; zur Entfernung des Acetylens wird das Destillat mit getrocknetem Kupfersulfat geschüttelt und rektifiziert (YVON, *C. r.* **125**, 1181; vgl. auch OSTERMAYER, *C.* **1898** I, 658).

Zur Darst. von absolut reinem Äthylalkohol aus käuflichem „absolutem Alkohol" entfernt man zunächst den Aldehyd durch mehrtägiges Stehenlassen über fein verteiltem Ag_2O, wodurch er zu Essigsäure oxydiert wird, die durch gleichzeitig zugesetztes Alkalihydroxyd gebunden wird. Die Befreiung von Wasser erfolgt durch mehrstündiges Kochen und schließliche Destillation über Calciumfeilspänen (WINKLER, *B.* **38**, 3612). Zur Entwäßrung durch Calcium vgl. ferner: Elektrochem. Werke, D. R. P. 175780; *C.* **1906** II, 1666; KLASON, NORLIN, *C.* **1906** II, 1480; PLÜCKER, *C.* **1909** I, 1973. — v. KONEK (*B.* **39**, 2264 Anm.) stellt 100°/₀igen Alkohol durch Kochen von gewöhnlichem absolutem oder 96°/₀igem mit überschüssigem 2—10°/₀igem Magnesiumamalgam (zuerst empfohlen von EVANS, FETSCH, *Am. Soc.* **26**, 1158) her; er destilliert nach 1—2 Stunden vom Quecksilber und Magnesiumhydroxyd ab. — Zur Bereitung absol. Alkohols eignet sich auch die Be-

handlung gewöhnlichen Alkohols mit amalgamiertem Aluminium (POZZI-ESCOT, *C.* 1909 I, 1229).

Darst. von aldehydfreiem (nicht absol.) Alkohol: Durch langes Erhitzen am Rückflußkühler, der mit Wasser von 50—60° gespeist wird, und Absaugen der entweichenden Aldehyddämpfe (PAUL, *Fr.* 35, 647). — Durch 8—10-stündiges Kochen mit 6—7% KOH und nachfolgende Destillation (PLÜCKER, *C.* 1909 I, 1973). — 1,5 g $AgNO_3$ werden in ca. 3 ccm Wasser gelöst und mit 1 l 95%igem Alkohol vermischt. Dann werden 3 g KOH (durch Alkohol gereinigt) in 10—15 ccm wäßr. Alkohol gelöst und nach dem Abkühlen langsam in die alkoh. $AgNO_3$-Lösung gegossen, ohne daß umgeschüttelt wird; Ag_2O verteilt sich langsam in sehr feinem Zustande in der Flüssigkeit und oxydiert den Aldehyd (DUNLAP, *Am. Soc.* 28, 395). — Zur Darst. von aldehydfreiem Äthylalkohol vgl. ferner SZILÁRD, *Z. El. Ch.* 12, 393.

Physikalische Eigenschaften des Äthylalkohols.

(Vorbemerkung. Die Eigenschaften alkoholischer Lösungen und Gemische sind S. 299 behandelt, in manchen Fällen — besonders für Alkohol-Wassergemische — finden sich die Angaben darüber an diejenigen über die betreffende Eigenschaft des reinen Alkohols angeschlossen.)

Äthylalkohol ist eine wasserhelle Flüssigkeit; erscheint bei durchfallendem Licht in dicken Schichten blau gefärbt (SPRING, *C.* 1896 II, 75; 1908 I, 1041; *R.* 27, 117). Besitzt in reinster Handelsform charakteristischen angenehmen Geruch; völlig reiner Alkohol ist geruchlos (vgl. KLASON, NORLIN, *C.* 1906 II, 1480). Leicht entzündlich; verbrennt mit blaßblauer, nicht leuchtender Flamme. Mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar.

Erstarrung und Schmelzpunkt. Äthylalkohol geht, durch flüssige Luft gekühlt, zunächst in eine amorphe, durchsichtige Masse über, die bei langsamer Erwärmung erst zähflüssig, dann undurchsichtig und krystallinisch wird (LADENBURG, *B.* 31, 1968; LA., KRÜGEL, *B.* 32, 1821; vgl.: WROBLEWSKI, OLSZEWSKI, *M.* 4, 338; ABEGG, SEITZ, *Ph. Ch.* 29, 244). F: —111,8° (L., K., *B.* 33, 638), —112° (CARRARA, COPPADORO, *G.* 33 I, 341), —117,3° (GUTTMANN, *Soc.* 87, 1041). — Schmelzpunkte der Gemische mit Wasser: PICTET, *C. r.* 119, 678; PICKERING, *Soc.* 63, 1015; vgl. auch RAOULT, *A. ch.* [5] 20, 221; dazu GAUNT, *Fr.* 44, 106.

Siedepunkt. Ältere Angaben: KOPP, *A.* 92, 9; REGNAULT, *J.* 1863, 70.

Siedepunkt vollkommen reinen Äthylalkohols:

mm Druck	740	745	750	755	760	765
Kp	77,69°	77,86°	78,03°	78,20°	78,37°	78,54°

(WINKLER, *B.* 38, 3615.)

Siedepunkte wäßrigen Alkohols unter 760 mm Druck:

Gew.%	Kp	Gew.%	Kp	Gew.%	Kp
99,5	78,270°	96,5	78,179°	92,0	78,259°
99,0	78,243	96,0	78,174	90,0	78,323
98,5	78,222	95,5	78,176	80,0	79,050
98,0	78,205	95,0	78,177	55,0	81,77
97,5	78,191	94,5	78,186	20,0	87,32
97,0	78,181	94,0	78,195	10,0	91,80

(NOYES, WARFEL, *Am. Soc.* 23, 463.)

S. ferner: YOUNG, FORTEY, *Soc.* 81, 719; GADAMER, *C.* 1905 II, 1462; vgl. auch MÄRCKER-DELBRÜCK, Handbuch der Spiritusfabrikation, 9. Aufl. [Berlin 1908], S. 771 ff. Den niedrigsten Kp (78,15°) besitzt ein Gemisch, das 95,57 Gew. % Alkohol enthält (Y., F.); hierauf beruht die Unmöglichkeit der vollständigen Abtrennung des Wassers aus verd. Alkohol durch Destillation. — Zusammensetzung der Dämpfe aus Alkohol-Wasser-Gemischen: MASING, *Ch. Z.* 32, 745; vgl. auch M.-D., H. d. Sp., S. 775.

Siedepunkte der Systeme Alkohol + Benzol: Y., F., *Soc.* 81, 741; Alkohol + Benzol + Wasser: Y., F., ebenda und *Soc.* 81, 710; Alkohol + Hexan: Y., F., *Soc.* 81, 760; Alkohol + Wasser + Hexan: Y., *Soc.* 81, 716. Über die Möglichkeit der Darstellung 100%igen Alkohols aus wäßrigem durch Destillation mit Benzol s. S. 295.

Dichte. Das spezifische Gewicht reinen Äthylalkohols, bezogen auf den luftleeren Raum und auf Wasser von 4°, läßt sich durch den Ausdruck: $D^{0-30} = 0,80629 - 0,000838\,t - 0,0000004\,t^2$ wiedergeben (WINKLER, *B.* 38, 3614). — D_4^0: 0,80625 (MENDELEJEW, *Ann. d. Physik* 138, 103, 230); $D_{4\,(vac.)}^0$: 0,80629 (WINKLER), 0,80628 (KLASON, NORLIN, *C.* 1906 II, 1480; vgl. CRISMER, *C.* 1907 I, 1811). — D_4^1: 0,80207 (M.), 0,80209

(W.). — D_4^{10}: 0,79788 (M.); $D_{4(vac)}^{10}$: 0,79787 (W.), 0,79792 (K., N.). — D_4^{15}: 0,79367 (M.), 0,79366 (CRISMER, *C.* **1904** I, 1479); $D_{4(vac)}^{15}$: 0,79363 (W.). — D_4^{20}: 0,78945 (M.), 0,78948 (C., *C.* **1904** I, 1480); $D_{4(vac)}^{20}$: 0,78937 (W.), 0,78938 (K., N.). — D_4^{25}: 0,78522 (M.), 0,78521 (C., *C.* **1904** I, 1480); $D_{4(vac)}^{25}$: 0,78509 (W.), 0,78510 (ANDREWS, *Am. Soc.* **30**, 357). — D_4^{30}: 0,78096 (M.); $D_{4(vac)}^{30}$: 0.78079 (W.), 0,78080 (K., N.). — $D_4^{78,3}$: 0,73815 (SCHIFF, *A.* **220**, 100), 0,7381 (BECKMANN, *Ph. Ch.* **6**, 472). — Literaturübersicht über weitere Bestimmungen s. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen, 4. Aufl. [Berlin 1912], S. 301.

Dichte und Prozentgehalt von wäßrigem Alkohol bei 15—22°:

Gew. % Alkohol	D_4^{15}	D_4^{20}	D_4^{22}	Gew. % Alkohol	D_4^{15}	D_4^{20}	D_4^{22}
1	0,99724	99630	99585	52	0,91343	90941	90779
2	99542	99445	99399	54	90895	90490	90327
3	99366	99265	99218	56	90442	90035	89871
4	99197	99093	99045	58	89987	89577	89412
5	99034	98927	98878	60	89527	89115	88949
6	98878	98768	98718	62	89065	88651	88485
7	98728	98615	98564	64	88600	88184	88017
8	98583	98468	98415	66	88133	87715	87548
9	98444	98326	98271	68	87663	87243	87074
10	98310	98189	98133	70	87191	86769	86600
12	98053	97913	97852	72	86715	86291	86122
14	97806	97649	97581	74	86237	85811	85621
16	97565	97390	97316	76	85754	85327	85155
18	97326	97134	97052	78	85270	84840	84667
20	97082	96872	96784	80	84780	84348	84173
22	96830	96601	96506	82	84286	83852	83677
24	96567	96320	96218	84	83786	83351	83175
26	96291	96025	95916	86	83278	82841	82664
28	95997	95713	95596	88	82760	82323	82145
30	95688	95387	95263	90	82233	81794	81616
32	95361	95047	94918	91	81965	81527	81350
34	95018	94691	94556	92	81694	81257	81081
36	94658	94316	94178	93	81418	80982	80807
38	94282	93927	93785	94	81138	80704	80529
40	93893	93525	93377	95	80854	80421	80249
42	93491	93117	92966	96	80565	80134	79962
44	93078	92696	92544	97	80271	79841	79670
46	92655	92268	92113	98	79972	79544	79373
48	92224	91830	91672	99	79668	79241	79072
50	91786	91386	91225				

(MORLEY, *Am. Soc.* **26**, 1185.)

Weitere Tabellen und Literaturübersicht über Dichte von wäßr. Alkohol s. LANDOLT-BÖRNSTEIN, S. 301; ferner: GADAMER, *C.* **1905** II, 1462; WAGNER, SCHULTZE, *Fr.* **46**, 512; GETMAN, WILSON, *Am.* **40**, 479; SCHWERS, *R.* **28**, 261. Spezifisches Gewicht von Alkohol-Wasser-Mischungen, die weniger als 10 g Alkohol im Liter enthalten: VITTENET, *Bl.* [3] **29**, 92. Dichtigkeitsmaxima von Gemischen aus Alkohol und Wasser: DE COPPET, *C. r.* **115**, 652. — Dichte von Gemischen des Alkohols mit Äther und Wasser: BUSNIKOW, *C.* **1901** I, 1191.

Optische Eigenschaften. Farbe s. S. 296. — n_D^{16}: 1,36326; $n_D^{19,5}$: 1,36175 (KETTELER, *Ann. d. Physik* **33**, 508); $n_C^{12,9}$: 1,36287; $n_\gamma^{12,9}$: 1,36890 (EIJKMAN, *R.* **12**, 168); n_α^{20}: 1,36050; n_β^{20}: 1,36660; n_γ^{20}: 1,37010 (LANDOLT, *Ann. d. Phyik* **122**, 548). $n_\alpha^{17,5}$: 1,3697; $n_\beta^{17,5}$: 1,3663; $n_D^{17,5}$: 1,3619; $n_\gamma^{17,5}$: 1,3601 (LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* **10**, 316); $n_D^{18,35}$: 1,36242; $n_\gamma^{18,35}$: 1,37011 (BRÜHL, SCHRÖDER, *Ph. Ch.* **50**, 10; **51**, 3); n_D^{25}: 1,35941 (ANDREWS, *Am. Soc.* **30**, 357). Brechungsexponenten im Ultraviolett: MARTENS, *Ann. d. Physik* [4] **6**, 636; FRICKE, *Ann. d. Physik* [4] **16**, 877. Vgl. ferner für das Brechungsvermögen: WÜLLNER, *Ann. d. Physik* **133**, 16; KANONNIKOW, *J. pr.* [2] **31**, 352, 360; BARBIER, ROUX, *Bl.* [3] **4**, 9; ZECCHINI, *G.* **27** I, 358. S. auch LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-chem. Tabellen, 4. Aufl. [Berlin 1912], S. 1023 ff. — Brechungsexponenten der Gemische mit Wasser: DOROSCHEWSKI, DWORSANCZYK, *C.* **1908** I, 1375; II, 1569; **1909** II, 2133; *Ph. Ch.* **68**, 43; GETMAN, WILSON, *Am.* **40**, 479; vgl. auch GADAMER, *C.* **1905** II, 1462. — Reflexionsvermögen des flüssigen Alkohols: RUBENS, E. LADENBURG, *C.* **1908** I, 1362; **1909** I, 635. — Absorptionsspektrum: SPRING, *R.* **16**, 1. Ultrarotes Absorptionsspektrum: IKLÉ, *C.* **1904** II, 15. Absorption im

äußersten Ultraviolett: PFLÜGER, *C.* **1904** I, 1318. Elektrisches Spektrum: COLLEY, *C.* **1908** II, 390, 1425; **1909** II, 1417.

Die Dampftension des Alkohols bestimmte REGNAULT (*J.* **1860**, 39) bei —20° bis +155°. Dampftension bei —3° bis +73,8°: RICHARDSON, *Soc.* **49**, 762. Weitere Beobachtungen: KONOWALOW, *Ann. d. Physik* [N. F.] **14**, 40; RAMSAY, YOUNG, *Soc.* **47**, 654; *Phil. Transact.* **177** I, 123; G. C. SCHMIDT, *Ph. Ch.* **8**, 633; KAHLBAUM, *B.* **16**, 2480; *Ph. Ch.* **26**, 602; Studien über Dampfspannkraft-Messungen II, 1 [Basel 1897], S. 115 ff.

Temp.	—20°	0°	14°	20,6°	47,8°	100°	240°
mm	3,34 (RE.)	12,8 (RE.)	30 (KA.)	45 (KA.)	200 (KA.)	1692,3 (R., Y.)	45504 (R., Y.)

Dampfdrucke im System Äthylalkohol, Benzol und CCl_4: SCHREINEMAKERS, *Ph. Ch.* **47**, 445; **48**, 257; *C.* **1905** II, 531. Druck und Zusammensetzung des Dampfes von Lösungen in wäßr. Alkohol: KABLUKOW, SALOMONOW, GALNIB, *Ph. Ch.* **46**, 403.

Kompressibilität: GILBAULT, *Ph. Ch.* **24**, 385; RITZEL, *Ph. Ch.* **60**, 324; RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* **61**, 452; *Am. Soc.* **30**, 10.

Oberflächenspannung und Binnendruck: RENARD, GUYE, *C.* **1907** I, 1478; RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* **61**, 452; *Am. Soc.* **30**, 10; WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 395; I. TRAUBE, *B.* **42**, 2186; *Ann. d. Physik* [4] **22**, 540; *Ph. Ch.* **68**, 293. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen: PEDERSEN, *C.* **1908** I, 435. — Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte: R. SCHIFF, *A.* **223**, 69.

Viscosität. Bestimmungen der Zähigkeit: GARTENMEISTER, *Ph. Ch.* **6**, 529; THORPE, RODGER, *Transact. Royal Soc. A.* **185**. 532; VÖLLMER, *Ann. d. Physik* [N. F.] **52**, 347; WALDEN, *Ph. Ch.* **55**. 218; vgl. auch GETMAN. *C.* **1906** II, 1813; HERZ, ANDERS, *Z. a. Ch.* **52**, 171; DUNSTAN, STUBBS, *Soc.* **93**, 1921. S. ferner LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-chem. Tabellen, 4. Aufl. [Berlin 1912], S. 69, 79, 84, 97. Die „Transpiration" eines Gemisches der ungefähren Zusammensetzung $C_2H_6O + 3H_2O$ ist größer als bei höherem oder niederem Wassergehalt (GRAHAM, *A.* **123**, 102). Vgl. Hydrate S. 310. Über Viscosität der Mischungen mit Wasser siehe ferner: NOACK, *Ann. d. Physik* [N. F.] **27**, 289; I. TRAUBE, *B.* **19**, 880; VARENNE, GODEFROY. *C. r.* **137**, 993; DUNSTAN, *Soc.* **85**, 823; *Ph. Ch.* **49**, 593; GAILLARD, *C.* **1908** I, 221; DUNSTAN, THOLE, *Soc.* **95**, 1559; HERZ, ANDERS, *Z. a. Ch.* **52**, 171. Versuche über turbulente Reibung: BOSE, RAUERT, *C.* **1909** II, 407.

Diffusion. Über Diffusion von flüssigem bezw. wäßrigem Alkohol vgl. S. 299. — Diffusion von Alkoholdampf gegen Luft, Kohlendioxyd und Wasserstoff: WINKELMANN, *Ann. d. Physik* [N. F.] **23**, 203.

Thermische Eigenschaften. Latente Verdampfungswärme [78,2°]: 216,4 (BROWN, *Soc.* **83**, 991), 203,05 (KAHLENBERG, *Journ. of Physical Chem.* **5**, 227), 201,47 (LOUGUININE, *A. ch.* [7] **13**, 289), 216,5 (MARSHALL, RAMSAY, *Philosophical Magazine* [5] **41**, 42). Andere z. T. ältere Bestimmungen: ANDREWS, *Soc.* **1**, 33; FAVRE, SILBERMANN, *C. r.* **23**, 411; *A. ch.* [3] **37**, 461; REGNAULT, *J.* **1863**, 75; SCHALL, *B.* **17**, 2207; WIRTZ, *Ann. d. Physik* [N. F.] **40**, 446; JAHN. *Ph. Ch.* **11**, 790. — Spezifische Wärme bei verschiedenen Temperaturen: 0,5396 + 0,001698 t (BOSE, *C.* **1907** I, 233; *Ph. Ch.* **58**, 586), bei 16°: 0,577 (WALDEN, *Ph. Ch.* **58**, 488), bei 15°: 0,568 (COHEN, STRENGERS, *Ph. Ch.* **52**, 155), bei 20°: 0,593 (TIMOFEJEW, *C.* **1905** II, 429). Spez. Wärme bei tiefen Temperaturen: BATTELLI, *R. A. L.* [5] **16** I, 254; *C.* **1908** II, 1488. Ältere Bestimmungen: REGNAULT, *J.* **1863**, 54; HIRN, *A. ch.* [4] **10**, 84; SCHÜLLER, *Ann. d. Physik* Ergänzungsband **5**, 119; NADESCHDIN, *J.* **1885**, 131; BLÜMCKE, *Ann. d. Physik* [N. F.] **25**, 154; SUTHERLAND, *Philosophical Magazine* [5] **26**, 298; DE HEEN, DERUYTS, *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, Classe des Sciences* **15**, 189. Spezifische Wärme der Gemische mit Wasser: SCHÜLLER; BLÜMCKE; BOSE; MAGIE, *Phys. Revue* **9**, 65; DOROSCHEWSKI, RAKOWSKI, *C.* **1908** II, 1568. — Spezifische Wärme des Dampfes: REGNAULT, *J.* **1863**, 86. Verhältnis der spezifischen Wärmen und Schallgeschwindigkeit im Dampf: NEYRENEUF, *A. ch.* [6] **9**, 551; JÄGER, *Ann. d. Physik* [N. F.] **36**, 180; STEVENS, *Ann. d. Physik* [4] **7**, 320. — Wärmeleitvermögen des flüssigen Alkohols: WINKELMANN, *Ann. d. Physik* **153**, 496; H. F. WEBER, *Ann. d. Physik* [N. F.] **10**, 105, 313, 474; *Sitzungsber. d. K. Preuß. Akad. d. Wiss.*, Berlin **1885**, 813; GRÄTZ, *Ann. d. Physik* [N. F.] **25**, 350; LEES, *Transact. Royal Soc. A* **191**, 399. Wärmeleitfähigkeit des Äthylalkohol-Dampfes: PAULI, *Ann. d. Physik* [4] **23**, 907. Wärmeleitvermögen von Alkohol-Wasser-Mischungen: HENNEBERG, *Ann. d. Physik* [N. F.] **36**, 146; LEES, a. a. O. — Molekulare Verbrennungswärme (FAVRE, SILBERMANN, *A. ch.* [3] **34**, 434) bei konst. Druck (dampfförmig): 340,53 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 343), (flüssig): 325,7 Cal. (BERTHELOT, MATIGNON, *A. ch.* [6] **27**, 313); Verbrennungswärme für 1 g: 7095 Cal. (ATWATER, SNELL, *Am. Soc.* **25**, 698). — Entflammungstemperatur von Alkohol und Alkohol-Wasser-Gemischen: RAIKOW, *Ch. Z.* **23**, 145; **26**, 437. — Ausdehnungskoeffizient: HIRN, *A. ch.* [4] **10**, 48; AMAGAT, *Ph. Ch.* **2**, 246; TAMMANN, HIRSCHBERG, *Ph. Ch.* **13**, 545; unter hohem Druck: AMAGAT. Ausdehnung wäßr. Alkohols: RECKNAGEL, vgl. *Fr.* **6**, 269. — Kritische Temperatur: 243,6° (RAMSAY, YOUNG, *Transact. Royal Soc.* **177**, 156), 234,3° (G. C. SCHMIDT, *A.* **266**, 287;

Ph. Ch. **8**, 646), 241,3° (BATTELLI, *A. ch.* [6] **29**, 408), 245° (CRISMER, *C.* **1904** I, 1479). Weitere Angaben: SAJOTSCHEWSKY, *Beiblätter zu d. Ann. d. Physik* **3**, 742; STRAUSS, ebenda **6**, 282; HANNAY, HOGARTH, *Proceedings of the Royal Soc.* **30**, 181; *Chem. N.* **41**, 103; SCHUCK, *Beiblätter zu d. Ann. d. Physik* **6**, 86; AVENARIUS, ebenda **6**, 208; HANNAY, *Proceedings of the Royal Soc.* **33**, 298; TRAUBE, *J. pr.* [2] **31**, 518.

Assoziation beim kritischen Punkt: FRIDERICH, *C.* **1906** II, 82.

Magnetische und elektrische Eigenschaften. Magnetische Drehung: SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* **11**, 785; MULLER, THOUVENOT, *C. r.* **149**. 33. Magnetische Rotationspolarisation zwischen 453 und 256 $\mu\mu$: LANDAU, *C.* **1908** II, 476. — Magnetische Susceptibilität: HEINRICH, *C.* **1900** II, 156; MESLIN, *C. r.* **140**, 237; PASCAL, *Bl.* [4] **5**, 1113. — Dielektrizitätskonstante: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* **10**, 316; THWING, *Ph. Ch.* **14**, 296; NERNST, *Ph. Ch.* **14**, 659; *Ann. d. Physik* **60**, 610; LAMPA, *Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wissensch. Wien* **105a**. 599, 1053; ABEGG, *Ann. d. Physik* [N. F.] **60**, 56; DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309; DEWAR, FLEMING, *C.* **1897** II, 564; **1898** I, 546; MARX, *Ann. d. Physik* [N. F.] **66**, 411, 610; ABEGG, SEITZ, *Ph. Ch.* **29**, 246; TURNER, *Ph. Ch.* **35**, 428. Dielektrizitätskonstante des Dampfes: LEBEDEW, *Ann. d. Physik* [N. F.] **44**, 288; BÄDEKER, *Ph. Ch.* **36**, 327. Elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309; O. v. BAEYER, *Ann. d. Physik* [4] **17**, 51. Über elektrisches Spektrum vgl. auch S. 298, Zeile 1. — Elektrokapillare Funktion: GOUY, *C. r.* **132**, 823; *A. ch.* [8] **8**, 306; **9**, 133, 135, 137. — Elektrisches Leitungsvermögen des absol. Alkohols: PFEIFFER, *Ann. d. Physik* [N. F.] **26**, 31; CARRARA, LEVI, *G.* **32** II, 42; WALDEN, *Ph. Ch.* **46**, 111, 132; des wäßrigen Alkohols: PFEIFFER, *Ann. d. Physik* [N. F.] **26**, 226; DOROSCHEWSKI, ROSHDESTWENSKI, *C.* **1908** II, 1568. Zur Frage der Ionenspaltung vgl. auch ABEGG, *Z. El. Ch.* **10**, 186. Elektrisches Leitvermögen in flüssiger Bromwasserstoffsäure: ARCHIBALD, *Am. Soc.* **29**, 665. — Ionisation des Dampfes durch Radiumstrahlen: KLEEMAN, *C.* **1907** II, 127.

Äthylalkohol in Mischung und als Lösungsmittel
(vgl. dazu Vorbemerkung auf S. 296).

Alkohol ist stark hygroskopisch (vgl. LOBRY DE BRUYN, *B.* **26**, 273; CRISMER, *C.* **1904** I, 1479; ANDREWS, *Am. Soc.* **30**, 355 Anm. 2 entgegen WINKLER, *B.* **38**, 3616); er mischt sich in jedem Verhältnis mit Wasser unter Wärmeentwicklung und Kontraktion. Aus der wäßrigen Lösung wird er durch leichtlösliche Salze (Pottasche) abgeschieden. Vgl. hierzu z. B.: TIMMERMANS, *Ph. Ch.* **58**, 141, 211; CUNO, *Ann. d. Physik* [4] **25**, 346; **28**. 663. — Das Maximum der Kontraktion entspricht ungefähr dem Mischungsverhältnis $C_2H_6O + 3H_2O$ (49,836 Vol. Wasser und 53,939 Vol. Alkohol von 0° geben 100,0 statt 103,775 Vol.) (MENDELEJEW, *Ann. d. Physik* **138**, 121, 251; *Z.* **1865**, 262). Hierin wird eine Andeutung für Existenz einer wahren Verbindung zwischen Alkohol und Wasser erblickt. Vgl. S. 310. Kontraktion beim Mischen von Alkohol und Wasser in Abhängigkeit von der Temp.: SCHWERS, *R.* **28**, 261. Über die beim Mischen mit Wasser auftretende Wärmetönung (DE FORCRAND, *A. ch.* [6] **27**, 545; BOSE, *C.* **1906** II, 595; *C.* **1907** I, 234; *Ph. Ch.* **58**, 597; dazu WINKELMANN, *Ph. Ch.* **60**, 626) und Volumenveränderung vgl. ferner: YOUNG, FORTEY, *Soc.* **81**, 735; CLARKE, *C.* **1905** I, 916. Beim Vermischen von Schnee (73 g) mit absol. Alkohol (77 g) von +4° sinkt die Temperatur bis ca. —30° (MORITZ, *Ch. Z.* **6**, 1374). — Alkohol diffundiert durch tierische Membran viel langsamer als Wasser (Entdeckung der „Osmose" durch NOLLET [1748]; vgl. COHEN „Jacobus Henricus van 't Hoff; sein Leben und Wirken" [Leipzig 1912], S. 206, 597). In eine tierische Blase eingeschlossen, nimmt wäßriger Alkohol daher an Stärke rasch zu (SÖMMERING, vgl. FEHLINGS Handwörterbuch d. Chemie, Bd. I [Braunschweig 1871], S. 256). Ähnliches beobachtet man beim Lagern des Weingeists (Branntweins) in Fässern. Die Konzentration erfolgt aber nur in einer trocknen Atmosphäre. Wird der Weingeist in einem porösen Gefäß (Blase, Pergamentpapier) in eine feuchte Atmosphäre gebracht, so entweicht der Alkohol rasch aus dem Gefäß, und in diesem bleibt schließlich Wasser zurück (GAL, *Bl.* [2] **39**, 6, 393). Messungen über die Diffusion: THOVERT, *A. ch.* [7] **26**, 410; *C. r.* **134**, 596; **135**, 580.

Brechungsindices von Gemischen des Alkohols mit anderen organischen Flüssigkeiten: WÜLLNER, *Ann. d. Physik* **133**, 16; ZECCHINI, *G.* **27** I, 358.

Viscosität der Mischungen mit Benzol: GETMAN, *C.* **1906** II, 1813; mit Methylalkohol: HERZ, KUHN, *Z. a. Ch.* **58**, 160; mit Benzol, Chloroform, CCl_4: FINDLAY, *Ph. Ch.* **69**, 203.

Mischungswärmen beim Mischen von Äthylalkohol mit Methyl- oder mit Propylalkohol: BOSE, *C.* **1907** I, 234; *Ph. Ch.* **58**, 597. Volumen- und Temperaturänderung beim Mischen mit CH_3I: HOLMES, SAGEMAN, *Soc.* **95**, 1936, 1942. Spezifische Wärmen von Gemischen mit Wasser, Methylalkohol, Propylalkohol: TIMOFEJEW, *C.* **1905** II, 429; mit Benzol, Toluol, Chloroform und Anilin: SCHRÖDER, *C.* **1908** II, 479. Studien über Wärmetönung beim Mischen mit andern Flüssigkeiten, beim Lösen von und in Alkohol; Disso-

ziation und Assoziation in Lösungen: TIMOFEJEW, *C.* **1905** II, 429. — Kryoskopisches Verhalten in Benzol: BECKMANN, *Ph. Ch.* **2**, 728; in absoluter Schwefelsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **65**, 47; ODDO, SCANDOLA, *G.* **39** II, 12; in Anilin-Lösung: AMPOLA, RIMATORI, *G.* **27** I, 48.

Löslichkeit in flüssigem Kohlendioxyd: BÜCHNER, *Ph. Ch.* **54**, 676. Lösung in flüssiger Bromwasserstoffsäure und deren Leitvermögen s. oben bei elektr. Leitfähigkeit.

Alkohol ist ein Lösungsmittel für viele organische und manche anorganische Verbindungen. Löslichkeit anorganischer Stoffe in absol. und wäßr. Alkohol siehe LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys. chem. Tabellen, 4. Aufl. [Berlin 1912], S. 566 ff. — Lösungsgleichgewichte von Alkohol mit einigen organischen Verbindungen vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, S. 512 ff. Osmotischer Druck von Lösungen in Alkohol: BARLOW, *C.* **1906** I, 1519. Molekulare Siedepunktserhöhung: 11,7 (BECKMANN, FUCHS, GERNHARDT, *Ph. Ch.* **18**, 511).

Frisch bereitete, bei 16° gesättigte alkoh. Jodlösung enthält im ccm 0,170 g Jod (LOBRY DE BRUYN, *B.* **26**, 273).

1 l absoluter Alkohol von 0° nimmt 130 g NH_3 auf (DELÉPINE, *Bl.* [3] **7**, 663; vgl. BAEYER, VILLIGER, *B.* **36**, 2781). — Koeffizienten der Absorption von H_2, CH_4, C_2H_4, O_2, CO_2, CO, N_2, N_2O, NO, H_2S, SO_2 in Alkohol: CARIUS, *A.* **94**, 129. Weitere Angaben über Absorption finden sich in LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-chem. Tabellen, 4. Aufl. [Berlin 1912], S. 606.

Carbonate und wasserfreie Sulfate (z. B. Gips) sind in Alkohol unlöslich. LiCl, $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, $SrCl_2$ sind in Alkohol löslich, $Ba(NO_3)_2$ und $Sr(NO_3)_2$ aber unlöslich (Trennung des Lithiums vom Kalium und Natrium, des Calciums und Strontiums vom Barium). — Löslichkeit von $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgI_2, $Hg(CN)_2$ in absol. und wäßrigem Alkohol: HERZ, KNOCH, *Z. a. Ch.* **45**, 265; HERZ, ANDERS, *Z. a. Ch.* **52**, 171. Löslichkeit von $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgI_2 in Alkohol-Methylalkohol und innere Reibung der Lösungen: HERZ, KUHN, *Z. a. Ch.* **58**, 160. Lösungsvermögen für verschiedene Salze: WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 683. — Alkohol als Ionisierungsmittel für Salze: WALDEN, *Ph. Ch.* **46**, 110, 132; **54**, 136. Leitvermögen von $Na\cdot O\cdot C_2H_5$ in Alkohol s. unter Natriumäthylat. Leitfähigkeit und innere Reibung der Lösungen von Salzen in Alkohol und seinen Mischungen mit Wasser, Methylalkohol und Aceton: JONES, BINGHAM, *Am.* **34**, 481; *Ph. Ch.* **57**, 193; STENQUIST, *Z. El. Ch.* **12**, 860; JONES, LINDSAY, CARROLL, *Ph. Ch.* **56**, 129; J., L., *Am.* **28**, 329; J., MC MASTER, *Am.* **36**, 325; *Ph. Ch.* **57**, 257; J., ROUILLER, *Am.* **36**, 427; J., VEAZEY, *Ph. Ch.* **61**, 641; TURNER, *Am.* **40**, 558; DUTOIT, *Z. El. Ch.* **12**, 642; D., RAPPEPORT, *C.* **1908** II, 1560; D., DUPERTHUIS, *C.* **1909** I, 711; ISERKOW, *C.* **1909** I, 1452; BALY, BURKE, MARSDEN, *Soc.* **95**, 1096. Potentialmessungen in äthylalkoholischen Lösungen: NEUSTADT, ABEGG, *Ph. Ch.* **69**, 486.

Zähigkeit von Lösungen von KI in Alkohol: GETMAN, *Am. Soc.* **30**, 1078.

Brechungsexponenten von Lösungen von Elektrolyten in Äthylalkohol: CHÉNEVEAU, *C. r.* **139**, 1520; *A. ch.* [8] **12**, 320. Absorptionsspektren von Kobalt-, Kupfer-, Neodym- und Praseodym-Salzen in Äthylalkohol und in dessen Mischungen mit Wasser: JONES, UHLER, *Am.* **37**, 244; JONES, ANDERSON, *Am.* **41**, 183, 290, 314. Absorptionsspektren von Nitraten in alkoh. und wäßr.-alkoh. Lösung: BALY, BURKE, MARSDEN, *Soc.* **95**, 1096.

Lösungswärmen von KI und von Tetrapropylammoniumjodid in Äthylalkohol: WALDEN, *Ph. Ch.* **58**, 492. Dissoziationswärmen von NaI, KI, NaCNS, KCNS in Alkohol: DUTOIT, DUPERTHUIS, *C.* **1909** I, 710.

Chemisches Verhalten des Äthylalkohols.

Zerfall beim Erhitzen (ohne und mit Kontaktsubstanzen) *und durch Elektrizität.*

Die pyrochemische Zers. des Alkohols (vgl. BERTHELOT, *A. ch.* [3] **33**, 295; *A.* **81**, 109; MAQUENNE, *Bl.* [2] **40**, 60; IPATJEW, *B.* **34**, 3580; über ältere Angaben vgl. ferner: IPATJEW, *B.* **34**, 597; EHRENFELD, *J. pr.* [2] **67**, 49) ist ein in ihrem Verlauf besonders von der Temp. abhängiger, komplizierter Vorgang; als Produkte sind Wasser, Wasserstoff, Methan, Äthan, Äthylen, Acetylen, Divinyl, Kohlenoxyd, Formaldehyd, Acetaldehyd, Diäthyläther, Benzol, Naphthalin und andere Verbindungen beobachtet worden. Die Temp. der Zers. läßt sich wesentlich erniedrigen durch Anwendung katalytisch wirkender Stoffe, wodurch unter Beschränkung sekundärer Einwirkungen als Hauptreaktionen deutlich werden: 1. Wasserabspaltung unter Bildung von Äthylen oder (SENDERENS, *C. r.* **148**, 228; *Bl.* [4] **5**, 480) von Diäthyläther: $C_2H_5\cdot OH = C_2H_4 + H_2O$ bezw. $2C_2H_5\cdot OH = (C_2H_5)_2O + H_2O$. — 2. Abspaltung von Wasserstoff und Entstehung von Acetaldehyd, der bei genügend hoher Temp. mehr oder weniger vollständig in Methan und Kohlenoxyd zerfällt: $CH_3\cdot CH_2\cdot OH = H_2 + CH_3\cdot CHO$; $CH_3\cdot CHO = CH_4 + CO$ (s. z. B. IPATJEW, *B.* **34**, 3575; vgl. auch NEF, *A.* **318**, 198). — 3. (nach SENDERENS, *C. r.* **144**, 382) Zersetzung des Alkohols in Methan und Formaldehyd, der seinerseits wieder z. T. weiter zerfällt: $CH_3\cdot CH_2\cdot OH = CH_4 + HCHO$ [$\rightarrow CO + H_2$].

Einzelne Angaben: Alkohol bleibt beim Passieren langer, mit Ätzkalk gefüllter und auf 350—500° erhitzter Röhren (NEF, *A.* **318**, 17), beim Erhitzen in geschlossenen Glasröhren auf 500° sowie beim Durchleiten durch ein 700° heißes Aluminiumrohr (IPATJEW, *B.* **35**, 1047) unverändert. Beim Durchleiten durch erhitzte Glasröhren (IP., *B.* **34**, 3580; **36**, 1992) beginnt die Zersetzung bei etwa 600°. — Alkohol zersetzt sich beim Überleiten über dunkelrot glühende Holzkohle glatt in $CH_4 + CO + H_2$; unterhalb Rotglut bildet sich nebenher Äthan: $C_2H_6O + C = C_2H_6 + CO$ (EHRENFELD, *J. pr.* [2] **67**, 53, 59). Bei 375° bis 385° über bei Rotglut ausgeglühter Bäckerkohle (braise de boulanger) entstehen in der Hauptsache Acetaldehyd und Wasserstoff bezw. Methan-Kohlenwasserstoffe, in geringerem Maße Wasser und Äthylen-Kohlenwasserstoffe (LEMOINE, *C. r.* **144**, 357; **146**, 1363; *Bl.* [4] **3**, 938, 940, 941). Beim Überleiten über fein pulverisierte, gereinigte Tierkohle bei 350—400° wird der Alkohol unter Bildung von Äthylen, Wasser, Methan und Formaldehyd gespalten; ein Teil des gebildeten Formaldehyds zersetzt sich sogleich in CO und H_2 (SENDERENS, *C. r.* **144**, 382). Erhitzen mit Zuckerkohle: SE., *C. r.* **144**, 383; L., *C. r.* **146**, 1365; *Bl.* [4] **3**, 940. Beim Durchleiten von Alkoholdämpfen durch mit Graphittiegelmasse beschickte, etwa 600° heiße Röhren tritt ziemlich glatte Spaltung in Äthylen und Wasser ein (I., *B.* **35**, 1058). — Amorpher Phosphor bewirkt hauptsächlich Zers. in Wasser und Äthylen (SENDERENS, *Bl.* [4] **1**, 1907). — Beim Überleiten von Alkoholdampf über frisch reduziertes Kupfer entstehen zwischen 200° und 330° glatt Acetaldehyd und Wasserstoff. Bei 420° beginnt sich ein Teil des gebildeten Aldehyds in CO und CH_4 zu zersetzen; Abscheidung von Kohle tritt nicht ein. In Gegenwart von fein verteiltem, frisch reduziertem Nickel und Kobalt ist die Zers. des entstehenden Aldehyds eine weit energischere; bei 178° wird bereits nahezu die Hälfte des Aldehyds in CO und CH_4 zersetzt, und bei 230° beginnt bereits das Nickel das CO in C und CO_2 zu zerlegen (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **136**, 738). — Leitet man Alkoholdämpfe über erhitzte Metalloxyde — ZnO, Fe_2O_3, SnO_2 (I., *B.* **35**, 1051), CuO, PbO oder NiO —, so werden die Oxyde reduziert und das fein verteilte Metall leitet dann die Kontaktzersetzung des Alkohols ein (I., *B.* **36**, 1993). Alkohol wird beim Überleiten über gewisse Metalloxyde unterhalb 400° nicht (oder nur sehr langsam) oxydiert, aber katalytisch gespalten, und zwar entweder in Wasserstoff und Aldehyd (MnO, SnO, CdO) oder in Wasser und Äthylen (Al_2O_3, Thorerde ThO_2 und blaues Wolframoxyd); oder aber beide Reaktionen gehen gleichzeitig vor sich (SiO_2, Cr_2O_3, TiO_2, BeO, ZrO_2, UO_2, Mo_2O_5, V_2O_3, ZnO) (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **146**, 1376; **147**, 106). Einfluß der Reaktionstemperatur und des physikalischen Zustandes des Oxyds auf die Geschwindigkeit und Natur der katalytischen Zers.: SA., M. Über Einw. erhitzter Metalloxyde auf Alkoholdampf s. auch S. 303 unter Oxydation. — Zersetzung beim Leiten über Magnesiumpulver unterhalb Rotglut: EHR., *J. pr.* [2] **67**, 85; über Magnesia und Kalk bei ca. 400°: SENDERENS, *Bl.* [4] **1**, 690. — Alkohol, über schwach erhitzten (300—350°) Zinkstaub geleitet, zerfällt hauptsächlich in Äthylen und Wasser (resp. Wasserstoff), während bei Dunkelrotglut eine glatte Spaltung in Kohlenoxyd, Methan und Wasserstoff eintritt (JAHN, *B.* **13**, 987; vgl. jedoch: NEF, *A.* **318**, 201; IPATJEW, *B.* **34**, 3585). Auf etwa 520° erhitztes Zink zersetzt den Alkohol in Acetaldehyd und Wasserstoff, gleichzeitig entsteht etwas Äthylen (IPATJEW, *B.* **34**, 3585; **36**, 1994). — Zers. in Gegenwart von Messing: I., *B.* **34**, 3586. — Zersetzung des Alkohols in einem Platinrohr bei 780° (I., *B.* **34**, 3583) bezw. bei 610—630° (I., *B.* **36**, 1993): der geringere Teil zerfällt in $C_2H_4 + H_2O$, die Hauptmenge in $H_2 + C_2H_4O$ [$\rightarrow CO + CH_4$]. Zerfall bei Anwendung von fein verteiltem Platin: SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **136**, 741. — Beim Durchleiten durch ein auf 710—750° erhitztes eisernes Rohr liefert Alkohol viel Acetaldehyd, Paraldehyd, ferner Wasser, brennbare Gase und gegen 3,5 % Kohle (I., *B.* **34**, 598; vgl. auch *B.* **35**, 1047). Zers. bei hohen Temperaturen und Drucken in Gegenwart von Eisen: IPATJEW, *B.* **37**, 2967; *C.* **1904** II, 1020. — Beim Erhitzen mit Aluminiumgrieß tritt unterhalb dunkler Rotglut Zers. in Äthylen und Wasser (bezw. Wasserstoff) ein; beim Erhöhen der Temperatur bilden sich daneben in wachsender Menge Methan, Wasserstoff und Kohlenoxyd; letzteres wird bei sehr hoher Temperatur teilweise zu Kohle reduziert (EHRENFELD, *J. pr.* [2] **67**, 90). IPATJEW (*J. pr.* [2] **67**, 420) fand bei der pyrogenen Zersetzung in Gegenwart von Aluminium außer Aldehyd und Äthylen ziemlich viel Divinyl (IPATJEW, *J. pr.* [2] **67**, 420); über Bildung kleiner Mengen von Divinyl unter anderen Bedingungen vgl.: NEF, *A.* **318**, 201, 202; I., *B.* **36**, 1994. — Alkohol zerfällt beim Überleiten über gefällte, unterhalb Rotglut getrocknete Tonerde bei 240—260° glatt in Diäthyläther und Wasser (SENDERENS, *C. r.* **148**, 228; *Bl.* [4] **5**, 480). Leitet man Alkohol bei 300—400° über gefällte, bei mäßiger Temp. entwässerte Tonerde (vgl. IPATJEW, *B.* **36**, 1994) oder Kieselsäure, so wird er glatt in Äthylen und Wasser zerlegt; werden diese Katalysatoren bei höherer Temp. calciniert, so entstehen bei der Zers. des Alkohols je nach der Höhe der Temperatur und der Erhitzungsdauer neben Äthylen mehr oder weniger große Mengen von Wasserstoff und Acetaldehyd. Bei Verwendung von Quarz wird der letztere Zerfall Hauptreaktion (SENDERENS, *C. r.* **146**, 126; *Bl.* [4] **1**, 691 Anm. 1, 695; **3**, 197, 823). Zer-

setzung bei hohen Temperaturen und Drucken in Gegenwart von Tonerde: I., *B.* **37**, 2988; *C.* **1904** II, 1021. Porzellanerde bei 500° bewirkt Zersetzung in Äthylen und Wasser (IPATJEW, *B.* **36**, 2012). Die pyrogenetische Zersetzung über Gips oder Aluminiumsilicat (Modellierton, geglühtem Kaolin usw.) bei ca. 400° führt zu Äthylen und Wasser; Wasserstoff tritt erst dann in erheblicher Menge auf, wenn die Beimengungen der Aluminiumsilicate ($CaCO_3$, Fe_2O_3) ein gewisses Maß überschreiten oder der Gips bei einer zu hohen Temperatur entwässert bezw. Anhydrit angewendet worden ist (SENDERENS, *Bl.* [4] **3**, 633). Zersetzung über Bimsstein bei 590—640°: NEF, *A.* **318**, 200; SENDERENS, *Bl.* [4] **1**, 69. Durch Überleiten über $AlPO_4$ bei 380° entstehen glatt Wasser und Äthylen (SENDERENS, *C. r.* **144**, 1110; *Bl.* [4] **1**, 691). Pyrochemische Zers. über Calciumcarbid: LEFEBVRE, *C. r.* **132**, 1221.

Alkohol auf stark erhitztes Chlorzink getropft, zerfällt größtenteils nach der Gleichung: $2C_2H_6O = H_2O + C_2H_4 + H_2 + CH_3 \cdot CHO$ (LE BEL, GREENE, *Am.* **2**, 22).

Zers. durch Elektrizität. Wirkung des elektrischen Funkens: PERROT, *C. r.* **46**, 180; QUET, *C. r* **46**, 903; DE WILDE, *Bl.* [2] **6**, 267; *Z.* **1866**, 735. — Verhalten des Alkohols bei Einw. der dunklen elektrischen Entladung: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 693. Wirkung der stillen elektrischen Entladung auf Alkoholdampf unter geringen Drucken: MAQUENNE, *Bl.* [2] **40**, 61. Feuchte Alkoholdämpfe liefern unter dem Einfluß der stillen Entladung CO, H_2, wenig CO_2, gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Formaldehyd, Ameisensäure; ein Teil wird in Acetaldehyd verwandelt (LÖB, *Z. El. Ch.* **11**, 752; **12**, 308); ferner entsteht Buttersäure (L., *Bio. Z.* **20**, 134). In Gegenwart von CO_2 entstehen hierbei CO, H_2, Kohlenwasserstoffe, Formaldehyd, Ameisensäure und Glykolaldehyd (LÖB, *Z. El. Ch.* **11**, 752; **12**, 311). Einw. der dunklen elektrischen Entladung auf Alkoholdämpfe in Gegenwart von Stickstoff: B.. *C. r.* **126**, 618; LÖB, *Bio. Z.* **20**, 136. — Zersetzung durch elektrische Schwingungen: v. HEMPTINNE, *Ph. Ch.* **25**, 288.

Oxydation.

Alkohol verbrennt an der Luft mit blaßblauer, nichtleuchtender Flamme; bei der vollständigen Verbrennung entstehen Kohlendioxyd und Wasser. Grenze der Brennbarkeit in einem abgeschlossenen Luftvolum: PELET, JOMINI, *Bl.* [3] **27**, 1210. — Mit Sauerstoff bezw. Luft bildet Alkohol explosive Gemische, die durch Erhitzen oder durch den elektrischen Funken zur Detonation gebracht werden. — Bei der langsamen Vereinigung von Alkohol mit Sauerstoff unterhalb der Entzündungstemperatur entsteht zunächst Acetaldehyd, der weiter zu Formaldehyd und Kohlenoxyd oxydiert wird (BONE, STOCKINGS, *Soc.* **85**, 722). — Mit Luft gemischter Alkoholdampf erleidet in Gegenwart von Platin und ähnlichen Katalysatoren eine unvollständige Verbrennung; ist das Platin usw. fein genug verteilt, so ist keine Wärmezufuhr nötig, sondern die Oxydation erfolgt unter Selbsterglühen des Sauerstoffüberträgers. Die Produkte sind je nach den Bedingungen qualitativ und quantitativ verschieden; neben CO_2 und H_2O treten vor allem Acetaldehyd, Diäthylacetal, Essigsäure und Äthylacetat auf (vgl. *GM.* I, 555ff.). Die Oxydation in Gegenwart einer Platinspirale läßt sich so leiten, daß hauptsächlich Aldehyd und etwas Acetal entsteht. Durch Wasser wird die Oxydation nicht gehindert (TRILLAT, *C. r.* **132**, 1228; *Bl.* [3] **29**, 37). Wenn man ein Gemisch von Luft und Alkoholdampf über schwach erhitzten Vanadinpentoxyd-Asbest leitet, so entsteht Acetaldehyd neben etwas Essigsäure (NAUMANN, MÖSER, LINDENBAUM, *J. pr.* [2], **75**, 149). — Beim Überleiten des Gemisches von Alkoholdampf mit Luft über Kohle oder Torf bei 150—300° entstehen Acetaldehyd, Essigsäure und Essigester (DENNSTEDT, HASSLER, D. R. P. 203848; *C.* **1908** II, 1750). — Bei der Oxydation von Alkoholdampf durch Luftsauerstoff in Gegenwart von erhitztem Kupfer entsteht in guter Ausbeute Acetaldehyd neben gasförmigen Produkten (ORLOW, *C.* **1908** II, 581). Oxydation bei der Siedetemperatur in Gegenwart von Kupfer: DUCHEMIN, DOURLEN, *C. r.* **139**, 681. — Oxydation von Alkohol zu Essigsäure an der Luft: D., D., *C. r.* **140**, 1466; *C.* **1905** II, 750, 1053. Verd. wäßriger Alkohol läßt im einfachen Kontakt mit der Luft Aldehyd entstehen; in verstärktem Maße, wenn die Lösung oxydable Körper, wie SO_2, $FeSO_4$, FeO, MnO usw. enthält. Sonnenlicht befördert die Oxydation (MATHIEU, *C.* **1905** II, 782). — Bei Gegenwart geeigneter aktivierender Substanzen (z. B. $FeCl_3$, HCl) oxydiert sich Äthylalkohol teilweise zu Aldehyd, der sich mit unverändertem Alkohol zu Diäthylacetal verbindet. Dieser Vorgang spielt eine Rolle beim „Altern" der Weine und Branntweine (TRILLAT, *C.* **1906** I, 581). — Unter dem Einfluß der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Sauerstoff wird Alkohol zu Aldehyd oxydiert (COMANDUCCI, *C.* **1909** I, 1530).

Die Übertragung des Luftsauerstoffs auf Alkohol unter Oxydation zu Essigsäure wird auch bewirkt durch Mikroorganismen (Bacterium aceti — früher Mycoderma aceti genannt — und ähnliche Bakterien, „Essigmutter", „Essigkahm"). Diese Essiggärung ist ein vom Lebensprozeß der Bakterien trennbarer, enzymatischer Vorgang (BUCHNER, MEISENHEIMER, *B.* **36**, 634). Vgl. Syst. No. 158. — Äthylalkohol wird in verd. Zustande (2,5

bis 10 %ige wäßr. Lösung) bei reichlichem Luftzutritt durch lebende Hefe in beträchtlichem Maße zu Acetaldehyd oxydiert (TRILLAT, SAUTON, *C. r.* **146**, 996; **147**, 77). Einw. von Ozon auf Alkohol: OTTO, *A. ch.* [7] **13**, 130.

Bei der Elektrolyse von absol. Alkohol in Schwefelsäure oder in Gegenwart von Natriumäthylat erhielt HABERMANN (*M.* **7**, 533) hauptsächlich Aldehyd (bezw. Aldehydharz). Unter bestimmten Bedingungen läßt sich die elektrolytische Oxydation so leiten, daß fast quantitativ Acetaldehyd (DONY-HÉNAULT, *Z. El. Ch.* **6**, 533; vgl. ELBS, BRUNNER, *Z. El. Ch.* **6**, **604**), bezw. Essigsäure als Hauptprodukt neben Acetaldehyd entsteht (E., B.).

Katalytische Oxydation zu Aldehyd und Essigsäure durch H_2O_2 in Gegenwart von Eisentannat: DE STOECKLIN, *C. r.* **148**, 424. — Alkohol wird beim Erhitzen mit Persulfat auf 70—80° leicht zu Aldehyd oxydiert (NAMIAS, *C.* **1900 II**, 806). — Salpetersäure reagiert mit Alkohol bei ungemäßigter Einw. in komplizierter Weise; über die unter verschiedenen Bedingungen entstehenden Oxydationsprodukte vgl. z. B. *Gm.* I, 564 ff. Schichtet man jedoch Salpetersäure, Wasser und Alkohol vorsichtig übereinander, so wird der Alkohol bei der allmählich eintretenden Diffusion langsam oxydiert; es entstehen Glyoxal, Glyoxylsäure, Glykolsäure, Oxalsäure, Essigsäure und Äthylnitrit (DEBUS, *A.* **100**, 1; BÖTTINGER, *Ar.* **232**, 65). Die Oxydation von Äthylalkohol mit überschüssiger Salpetersäure in Gegenwart von Quecksilber- oder Silbernitrat liefert Knallquecksilber bezw. -silber (s. Knallsäure, Syst. No. 89). — Durch Chromsäuregemisch (Kaliumdichromat und Schwefelsäure) entstehen je nach den Bedingungen (vgl. z. B.: W. u. R. ROGERS, *J. pr.* [1] **40**, 240) hauptsächlich Acetaldehyd bezw. Diäthylacetal oder Essigsäure. Trocknes Chromtrioxyd oxydiert Alkohol heftig, evtl. unter Entflammung (BÖTTGER, *A.* **37**, 117; **57**, 134). — Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure liefert Acetaldehyd, ferner Diäthylacetal (WURTZ, *A. ch.* [3] **48**, 270), Ameisensäure, Essigsäure, ihre Äthylester und CO_2 (LIEBIG, *A.* **14**, 135, 151). Bei der Oxydation mit überschüssiger norm. Kaliumpermanganat-Lösung entstehen bei Gegenwart von überschüssiger Kalilauge neben Essigsäure, die das Hauptprodukt ist (vgl. hierzu FOURNIER, *C. r.* **144**, 333; s. auch *Bl.* [4] **5**, 920), CO_2 und Oxalsäure in mit der Konzentration des KOH steigender Menge (DENIS, *Am.* **38**, 564, 569). Über Oxydierbarkeit des Äthylalkohols durch Permanganat bezw. Chromsäure vgl. auch LOBRY DE BRUYN, *B.* **26**, 270, sowie im Abschnitt „Analytisches". — Wird beim Überleiten unterhalb 400° über Sb_2O_5, Sb_2O_3, Bi_2O_3 unter Bildung von Wasser und Reduktion des Metalloxyds zu Aldehyd oxydiert. HgO, MnO_2 rufen gleichzeitig eine weitere Oxydation des gebildeten Aldehyds zur Essigsäure bezw. zu CO_2 und Wasser hervor. In vielen Fällen, z. B. bei Anwendung von NiO, CoO, PbO_2, Pb_3O_4, PbO, Cu_2O, CuO, Mn_2O_3, WO_3, U_2O_3, V_2O_5, wirken die bei der Reduktion der Oxyde entstehenden Metalle oder niederen Oxyde auf den Alkohol katalytisch zersetzend (s. S. 301), wobei die katalytische Zers. mit der Zeit die Oberhand über die anfängliche Oxydationsreaktion gewinnt. Fe_2O_3 bewirkt als solches bereits neben der Oxydation katalytische Zers. des Alkohols in Äthylen und Wasser. CdO und SnO wirken nur sehr langsam oxydierend, sind aber ziemlich kräftige Katalysatoren in bezug auf die Spaltung des Alkohols in H_2 und Aldehyd (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **146**, 1376; **147**, 16). — Beim Erhitzen mit ammoniakalischer Kupferlösung auf 180° entstehen Cu_2O und Essigsäure (LETELLIER, *J.* **1879**, 489). — Einw. von $FeCl_3$ im Sonnenlicht: BENRATH, *J. pr.* [2] **72**, 224; **80**, 283.

Äthylalkohol reduziert NESSLERsches Reagens schon in der Kälte (ROSENTHALER, *Ar.* **244**, 374).

Alkohol wird im Sonnenlicht von gewissen Aldehyden, Ketonen, Chinonen zu Aldehyd oxydiert (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **33**, 2911; *R. A. L.* [5] **10 I**, 92; *B.* **36**, 1575); auch bei hoher Temp. (300—320°) wirkt er gewissen Oxoverbindungen gegenüber reduzierend, wobei er selbst zu Acetaldehyd oxydiert wird (KERP, *B.* **28**, 1476).

Über oxydative Veränderungen des Alkohols vgl. auch unter Einw. von Halogenen, alkal. Mitteln und von Quecksilberoxyd.

Einw. von Halogenen und Halogenverbindungen.

Die Einw. von Chlor auf Alkohol (vgl. LIEBIG, *A.* **1**, 189; BROCHET, *A. ch.* [7] **10**, **319**) ist je nach den Bedingungen verschieden; als Reaktionsprodukte fanden ALTSCHUL, V. MEYER (*B.* **26**, 2756) Chloral, Chloralhydrat, Chloralalkoholat, Trichloracetal, Dichloressigsäureäthylester, Trichloräthylalkohol, Dichloräthylalkohol. Bei der Einw. von Chlor auf Alkohol in neutraler Lösung entsteht zunächst Essigsäureäthylester, in Gegenwart von viel Salzsäure aber Chloracetaldehyd. Anwesenheit von Säure befördert überhaupt die Tendenz zur Bildung von Aldehyd (BROCHET, *A. ch.* [7] **10**, 327). Beim Chlorieren des Alkohols entstehen weiter $CH_2Cl\cdot CHCl(O\cdot C_2H_5)$ und $CHCl_2\cdot CHCl(O\cdot C_2H_5)$, die mit dem gebildeten Wasser bezw. unverändertem Alkohol reagieren und $CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$, bezw. $CH_2Cl\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ erzeugen, die dann weiterer Substitution unterliegen (BROCHET). Leitet man einen langsamen Chlorstrom zunächst unter Kühlung, später unter Erwärmen mit Dampf in Alkohol, solange noch Chlor aufgenommen wird, so erscheint als Endprodukt

hauptsächlich Chloralalkoholat $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot C_2H_5$ (Technische Darst. von Chloral; vgl. hierzu auch TRILLAT, *Bl.* [3] 17, 230). Zur Theorie und Praxis der Einw. von Chlor vgl. ferner besonders: WURTZ, VOGT, *C. r.* 74, 777; LIEBEN, *A. ch.* [3] 52, 313; *B.* 3, 907; PATERNÒ, *A.* 150, 253; LOBRY DE BRUYN, *B.* 26, 271; FRITSCH, *A.* 279, 288, 298; BROCHET, *Bl.* [3] 17, 224, 228.

Einw. von Brom (vgl. auch LOBRY DE BRUYN, *B.* 26, 272) bei höherer Temp. führt zu Bromal, Äthylbromid, Bromoform, Kohlenstofftetrabromid, Bromwasserstoff, Ameisensäure und Wasser (LÖWIG, *A.* 3, 288); durch Einw. von gasförmigem Brom entstehen Bromal, Äthylbromid, Bromoform, Kohlenstofftetrabromid, Bromwasserstoff, Dibromessigsäure, Äthylacetat und Wasser (SCHÄFFER, *B.* 4, 366). Unter andern Bedingungen erhielt HARDY (*C. r.* 79, 806) hauptsächlich Bromalalkoholat und Äthylbromid. Läßt man Brom bei niedriger Temp. auf überschüssigen Alkohol wirken, so entsteht der Hauptsache nach Äthylacetat (ohne Bildung von Bromsubstitutionsprodukten) (BUGARSZKY, *Ph. Ch.* 38, 561); Geschwindigkeit dieser Einw.: B., *Ph. Ch.* 42, 545. — Alkoh. Jodlösung zersetzt sich beim Stehen langsam unter Bildung von Äthyljodid und Jodwasserstoff (*Gm.*, I, 563; vgl. LOBRY DE BRUYN, *B.* 26, 273). Beim Erhitzen von Alkohol mit Jod im Rohr auf 80° entstehen Äthyljodid, Jodwasserstoff und Diäthyläther (J. TRAUBE, O. NEUBERG, *B.* 24, 520). In Gegenwart von Alkali erzeugt Jod aus Alkohol bei gelinder Wärme Jodoform (SERULLAS, vgl. LIEBEN, *A. Spl.* 7, 218; s. ferner bei Jodoform, S. 73 und Nachweis des Alkohols, S. 306).

Beim Destillieren mit wäßrigem Chlorkalk, überhaupt beim Chlorieren in alkal. Lösungen, entsteht Chloroform (LIEBIG, *A.* 1, 198; SOUBEIRAN, *A. ch.* [2] 48, 131); zur Theorie der Reaktion vgl. S. 61 bei Chloroform. Übergießt man trocknen Chlorkalk mit absolutem Alkohol, so tritt eine lebhafte Reaktion ein, und es destilliert ein grünlichgelbes Öl über (Unterchlorigsäureäthylester?), das sich am Lichte oder beim Erwärmen explosionsartig zersetzt. Bei dieser Zersetzung treten Aldehyd, HCl, $HClO_3$, Monochloracetal, wenig Dichloracetal und Chloroform auf (SCHMIDT, GOLDBERG, *J. pr.* [2] 19, 393). Wird der Alkohol vorher mit Wasser verdünnt, so erzeugt der Chlorkalk nur noch Spuren von Monochloracetal, während die Menge des Chloroforms zunimmt (GOLDBERG, *J. pr.* [2] 24, 113).

Die Einw. der Phosphorhalogenide (bezw. von Halogen und Phosphor) verläuft je nach den Bedingungen verschieden, sie kann zur Darst. der Äthylhalogenide C_2H_5X (s. S. 82, 88, 96) dienen, aber auch zu Estern bezw. Esterchloriden der Phosphorsäuren führen (s. Syst. No. 21). Über den quantitativen Verlauf der Umsetzung mit PCl_3, mit PBr_3 und mit PI_3 vgl. WALKER, JOHNSON, *Soc.* 87, 1592. Ähnlich wie PCl_5, PCl_3, $POCl_3$ wirken viele andere Chloride: $PSCl_3$, $SOCl_2$, BCl_3, $SiCl_4$ usw. Antimontrichlorid löst sich in Alkohol; die Lösung bleibt bei 100° unverändert, aber bei 150° tritt folgende Reaktion ein: $SbCl_3 + 4C_2H_6O = SbOCl + 2C_2H_5Cl + (C_2H_5)_2O + 2H_2O$ (H. SCHIFF, *A. Spl.* 5, 218). Entsprechend reagiert Antimonpentachlorid (KUHLMANN, *A.* 33, 106, 203).

Auch durch die Halogenwasserstoffsäuren wird Alkohol in die Alkylhalogenide übergeführt: $C_2H_5 \cdot OH + HCl \leftrightarrows C_2H_5Cl + H_2O$; Jodwasserstoff wirkt hierbei rascher als HBr und HBr rascher als HCl. Über die Geschwindigkeit und das Gleichgewicht dieser Reaktionen s.: VILLIERS, *A. ch.* [5] 21, 72; [7] 29, 565; *C. r.* 136, 1551; 137, 53; CAIN, *Ph. Ch.* 12, 751; PRICE, *Soc.* 79, 303; KAILAN, *M.* 28, 559. Mit HBr und mit HI bei 100° bildet sich auch Diäthyläther in bedeutender Menge (V., *A. ch.* [7] 29, 566). — Fluorwasserstoff reagiert erst unter Druck bei 210—220° in erheblichem Maße unter Bildung von Äthylfluorid (MESLANS, *C. r.* 115, 1080).

Einwirkung von Alkali (über Bildung von Alkoholaten vgl. S. 311). Beim Erhitzen mit überschüssigem Kali oder Natronkalk entsteht unter Wasserstoff-Entwicklung Essigsäure (DUMAS, STAS, *A.* 35, 132; vgl. dazu HELL, *A.* 223, 269; s. auch NEF, *A.* 318, 137). Bei längerem Kochen von Alkohol mit Ätznatron entsteht etwas Essigsäure (R. MEYER, HARTMANN, *B.* 38, 3956). Vgl. auch DUCHEMIN, DOURLEN, *C.* 1905 II, 1053. — Über Verhalten bei langdauerndem Erhitzen mit Natrium- bezw. Bariumäthylat s. S. 312 und 313.

Einw. wasserentziehender Mittel, Bildung von Diäthyläther usw. Konzentrierte Schwefelsäure wirkt je nach Stärke, Quantität und Temperatur verschiedenartig ein und liefert Äthylschwefelsäure oder weiter Diäthyläther bezw. Äthylen. Durch Destillation von Alkohol mit konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum erhält man auch Diäthylsulfat (VILLIERS, *Bl.* [2] 34, 26). — Äthylen (s. S. 180) entsteht auch beim Erhitzen des Alkohols mit Chlorzink und andern wasserentziehenden Mitteln, z. B. Chlorcalcium (BERTHELOT, *A.* 83, 108), Borsäureanhydrid (vgl. VILLARD, *A. ch.* [7] 10, 389) oder beim Eintropfen in erhitzte sirupöse Phosphorsäure (NEWTH, *Soc.* 79, 917). — Unter andern Bedingungen entsteht durch Einw. auf Phosphorsäure auch Diäthyläther (BOULLAY, *Gilberts Annalen* 44, 270) bezw. Äthylphosphorsäure (PELOUZE, *A.* 6, 129; LIEBIG, *A.* 6, 149). — Schwefelsäureanhydrid wirkt auf Alkohol unter Bildung von Carbylsulfat (Syst. No. 328) (MAGNUS, *A.* 6, 163; *Ann. d. Physik* 47, 509); beim Abkühlen mit einer Kältemischung bildet sich Diäthylsulfat

(WETHERILL, *A.* 66, 117; ERLENMEYER sen., *A* 162. 378) bezw. zunächst Äthylschwefelsäure (s. E. MERCK, D. R. P. 133542; *C.* 1902 II, 314). — Einw. von SO_3 unter verschiedenen Bedingungen: KUHLMANN, *A.* 33, 214. — Durch Äthyljodid oder äthylschwefelsaures Kalium wird Alkohol bei 140° nicht ätherifiziert (ODDO, *G.* 31 I, 313). — Durch Einw. von Methionsäure bei 140° entsteht Diäthyläther (SCHRÖTER, SONDAG, *B.* 41, 1921). — Durch Erhitzen mit gewissen Metallsalzen wird Alkohol teilweise in Diäthyläther verwandelt (KUHLMANN, *A.* 33, 97, 192; REYNOSO, *A. ch.* [3] 48, 427, 450; ODDO, *G.* 31 I, 313). — Auch beim Erhitzen mit trocknem Chlorammonium auf 260—400° bildet sich Diäthyläther neben Äthylaminen (BERTHELOT, *A.* 83, 110). — Überführung des Alkohols in Diäthyläther s. ferner S. 314—315.

Verschiedene sonstige Umsetzungen. Über Einw. von Salpetersäure s. unter Oxydation S. 303, sowie Syst. No. 21 unter Äthylnitrit und Äthylnitrat.

Beim Erhitzen von Alkohol mit schwefliger Säure auf 200° werden Äthylschwefelsäure, freie Schwefelsäure, Diäthyläther, Äthylmercaptan und Schwefel gebildet (PAGLIANI, *J.* 1878, 518). — Wasserfreier Alkohol liefert mit flüssigem CO_2 Kohlensäuremonoäthylester (HEMPEL, SEIDEL, *B.* 31, 3000). Bindung von CO_2 durch Äthylalkohol in Gegenwart von $Ca(OH)_2$: SIEGFRIED, HOWWJANZ, *H.* 59, 383. S. auch S. 312 bei Kaliumäthylat.

Durch Erhitzen mit Chlorzink-Ammoniak auf 260° entstehen Äthylamin, Diäthylamin und Triäthylamin (MERZ, GASIOROWSKI. *B.* 17, 637; vgl. auch BERTHELOT, *A.* 83, 110).

Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Äthylalkohol mit 1 Atom-Gew. weißem Phosphor auf 250° bilden sich H_3P, H_3PO_4, Phosphine, Phosphinsäuren und $(C_2H_5)_4P\cdot OH$ (BERTHAUD, *C. r.* 143, 1166; *Bl.* [4] 1, 148). — Bei Einw. von BF_3 entsteht Difluorboräthylin $F_2B\cdot O\cdot C_2H_5$ und eine Verbindung von Diäthyläther mit BF_3 (GASSELIN, *A. ch.* [7] 3, 41; vgl. KUHLMANN, *A.* 33, 205).

Alkohol greift bei 6-monatelanger Berührung Fe, Sn, Pb, Zn an, dagegen nicht Cu (MALMÉJAS, *C.* 1901 I, 607). Zusatz von Wasser erhöht die Angreifbarkeit der Metalle (DUCHEMIN, *C.* 1909 II, 1021).

Von Quecksilberoxyd wird Alkohol in alkal. Lösung zu Acetaldehyd oxydiert, der dann in Trimercuri-aldehyd und -essigsäure und schließlich, unter gleichzeitiger Entstehung von Oxalsäure, in das Mercarbid $[(HO\cdot Hg)(O{<}{}^{Hg}_{Hg}{>})C-]_2$ übergeht (K. A. HOFMANN, *B.* 31, 1904; 33, 1330). — Absoluter Alkohol wird durch Kochen mit $HgCl_2$ nicht verändert und gibt bei 120—150° nur wenig Kalomel; kocht man dagegen bei Gegenwart von Natriumäthylat oder des Natriumsalzes einer organischen Säure, so bildet sich eine Verbindung $C_2Cl_4Hg_4$ (s. Syst. No. 279 bei Derivaten der Glyoxylsäure) (K. A. HOFMANN, *B.* 32, 871; vgl. auch FONCES-DIACON, *Bl.* [3] 15, 762). — Wenn eine kalte Lösung von Mercurinitrat, die frei von salpetrigen Dämpfen ist, mit Alkohol erhitzt oder stehen gelassen wird, fällt eine Verbindung $C_2H_2O_8N_2Hg_3$ [$= C_2H_2\cdot 2HgO\cdot Hg(NO_3)_2$ (?); sechsseitige Tafeln (aus verd. Salpetersäure) oder federförmige Krystalle, die sich, langsam erhitzt, ruhig zersetzen, schnell erhitzt bei 129—130° explodieren]; diese Verbindung ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, löslich in HCl unter Zers. Beim Digerieren mit 2 Mol. Ätzkali hinterbleibt eine Verbindung $C_2H_4O_4Hg_3$ [$= C_2H_2\cdot 3HgO\cdot H_2O$ (?)], die bei 115—120° unter Zers. Wasser verliert. Kaliumoxalatlösung verwandelt die Verbindung $C_2H_2O_8N_2Hg_3$ in eine Verbindung $C_4H_2O_6Hg_3$ [$=C_2H_2\cdot 2HgO\cdot HgC_2O_4$ (?)]; beim Erwärmen mit Alkohol und Salpetersäure liefert sie Knallquecksilber (COWPER, *Soc.* 39, 242; vgl. dazu BIILMANN, *B.* 35, 2588). Über die Bildung von Knallquecksilber aus Alkohol s. ferner Syst. No. 89.

Bei der Einw. von Wolframoxychlorid $WoOCl_4$ auf absoluten Alkohol erhält man ein weißes, in Wasser, Äther und Alkohol unlösliches, amorphes Pulver von der Zusammensetzung $2WoO_3\cdot C_2H_6O$ (MALY, *A.* 139, 240).

Literaturangaben über den Vorgang der Veresterung mit organischen Säuren s. Syst. No. 154, über die Esterifizierungs-Geschwindigkeit in einzelnen Fällen bei den betreffenden Säuren. — Über Veresterung mit organischen Säuren in Gegenwart wasserentziehender Schwermetallsalze s. BOGOJAWLENSKI, NARBUTT, *B.* 38, 3344.

Mit Benzoylnitrat setzt sich Alkohol zu Äthylnitrat und Benzoesäure um (FRANCIS, *Soc.* 89, 3). — Mit Nitrobenzol im Sonnenlicht entsteht Chinaldin (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] 14 II, 377; *B.* 38, 3816; vgl. dazu auch C., S., *B.* 39, 4343).

Alkohol, mit etwas Fleisch und Kreide (von Sens) versetzt, gärt, wobei Capronsäure $C_6H_{12}O_2$, Hexylalkohol $C_6H_{14}O$ und deren Homologe entstehen (BÉCHAMP, *J.* 1868, 430; 1869, 308).

Physiologisches Verhalten.

Die berauschende Wirkung des (meistens in Form der geistigen Getränke genossenen) Alkohols ist allgemein bekannt. In großen Mengen und unverdünnt genommen oder intravenös eingespritzt ist Alkohol stark giftig. — Alkohol wirkt zuerst anregend, dann lähmend und narkotisch; regelmäßiger Genuß größerer Mengen kann zu schweren Funktionsstörungen führen. Mäßige Quantitäten bewirken, besonders wenn sie in nüchternem Zustand ge-

nossen werden, vorübergehende Erhöhung und darauffolgenden Abfall der Leistungsfähigkeit. — Da Alkohol im tierischen Organismus zum größten Teil zu $CO_2 + H_2O$ verbrannt wird, kommt ihm eine gewisse Bedeutung als Energiequelle und eiweißsparendes Nahrungsmittel zu; diesem Nährwert stehen jedoch seine schädlichen Nebenwirkungen entgegen. — Septische Prozesse werden durch mäßige Gaben von Alkohol günstig beeinflußt, da er die Körpertemp. wesentlich herabsetzt. Sehr wirksam sind größere Dosen von Alkohol bei Vergiftungen durch Schlangenbiß infolge seiner Wirkung auf das ins Blut gelangte Gifteiweiß. — Gegenüber Mikroorganismen besitzt wäßr. Alkohol eine mit seiner Konzentration zunächst wachsende entwicklungshemmende Wirkung, die bei hohen Konzentrationsgraden wieder abnimmt.

Über Einzelheiten vgl. die Spezialliteratur; Zusammenstellungen finden sich in ABDERHALDENS Bibliographie der gesamten wissenschaftlichen Literatur über den Alkohol und den Alkoholismus [Berlin-Wien 1904]; daran anschließend in ABDERHALDENS Biochemischem Handlexikon, Bd. I, 1 [Berlin 1911], S. 395ff. S. ferner: KÖNIG, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel, Bd. II [Berlin 1904], S. 339ff.; KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen, Bd. II [Stuttgart 1906], S. 934ff.; C. OPPENHEIMER, Handbuch der Biochemie, Bd. IV, 1 [Jena 1911], S. 413ff.

Verwendung, Denaturierung.

Die Hauptmenge des gewerblich hergestellten Alkohols dient für Trinkzwecke; außerdem findet er als Brennstoff und Lösungsmittel ungemein vielseitige Anwendung in der Industrie und in Haushaltungen. Bekannt ist die Verwendung des Spiritus als Heizquelle und zur Erzeugung des Spiritusglühlichts; als Kraftquelle für Motoren gewinnt er wachsende Bedeutung. Sein Lösungsvermögen wird zur Herstellung von Lacken, Lackfarben, Polituren, Parfümerien, vielen Farbstoffen, des Kollodiums, Celluloids, Schießpulvers und vieler anderer Stoffe benutzt. Endlich ist der Alkohol Ausgangsmaterial zur Darstellung von Essigsäure und vielen anderen organischen Verbindungen; Äther und Ester, Äthylchlorid und -jodid, Chloroform, Jodoform, Chloralhydrat, Aldehyd, Paraldehyd u. a. m. werden aus Alkohol bereitet. — Der Spiritus, besonders der zum Trinken bestimmte, unterliegt in allen Kulturstaaten hoher Besteuerung. Von der Steuer befreit ist Alkohol, der zu gewerblichen Zwecken dient; um diesen kenntlich und ungenießbar zu machen, vergällt (denaturiert) man ihn durch Zusatz gewisser Stoffe, die seinen Geschmack verderben, schwer entfernbar sind und seine spezielle Verwendbarkeit nicht beinträchtigen dürfen. Die Denaturierungsmittel sind daher nach dem jeweiligen Verwendungszweck verschieden. Das allgemeine Denaturierungsmittel ist in Deutschland ein Gemisch von 4 Raumteilen rohen Holzgeists und 1 Raumteil Pyridinbasen. Zur „vollständigen Denaturierung" müssen je 100 l Alkohol mit $2^1/_2$ l des Gemisches versetzt werden; die Hälfte dieser Menge genügt, falls weiterhin noch 2—20 l Benzol auf 100 l Alkohol zugesetzt werden. Zum Zwecke der „unvollständigen Denaturierung" für die verschiedenen gewerblichen Zwecke dienen außer den erwähnten sehr verschiedene besondere Vergällungsmittel, deren Art und Menge von der Behörde genau festgesetzt sind. So wird z. B. dem für die Darstellung von Essig bestimmten Alkohol eine bestimmte Menge Essig zugesetzt; für die Bereitung von Lacken usw. kann mit Terpentinöl verbitterter, für andere Zwecke ein mit Benzol, Petroleumbenzin, Tieröl, Äther usw. versetzter Alkohol verwandt werden. Bezüglich genauerer Angaben muß auf die Spezialliteratur verwiesen werden; vgl. z. B. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. I [Berlin-Wien 1914], S. 787.

Analytisches.

Nachweis des Alkohols. Man erwärmt die zu prüfende Flüssigkeit, fügt ein Körnchen Jod, dann Kalilauge bis zur Entfärbung hinzu. Beim Erkalten scheidet sich Jodoform als gelbes Krystallpulver ab, das unter dem Mikroskop in charakteristischen, sechsstrahligen Sternen oder sechseckigen Tafeln erscheint. Methylalkohol, Propylalkohol, Essigsäure, Diäthyläther zeigen diese Reaktion nicht, wohl aber Aceton, Acetaldehyd, Milchsäure, Isopropylalkohol u. a. (LIEBEN, *A. Spl.* 7, 218, 377). Auch kann man die zu prüfende Flüssigkeit auf 40—50° erwärmen, 5—6 Tropfen 10%iger Kalilösung zufügen und dann Jod (in Jodkalium gelöst) bis zur Bräunung, welche durch wenig Kalilösung entfernt wird (HAGER, *Fr.* 9, 492). Die Reaktion zeigt noch einen Gehalt an Alkohol von $^1/_{2000}$ an. — Man versetzt die Flüssigkeit mit Benzoylchlorid und zerstört den Überschuß davon durch schwache Kalilauge; es tritt der eigentümliche Geruch des Benzoesäureäthylesters hervor (BERTHELOT, *C. r.* 73, 496; BAUMANN, *B.* 19, 3219). Sicherer gelingt der Nachweis mittels p-Nitrobenzoylchlorids durch Überführung in den krystallisierten p-Nitrobenzoesäureester, F: 57° (BUCHNER, MEISENHEIMER, *B.* 38, 624). Nach MULLIKEN (A method for the identification of pure organic compounds, Vol. I [New York 1904], S. 168) eignet sich zum Nachweis die Überführung in den Ester der 3.5-Dinitrobenzoesäure. — Man oxydiert die über etwas Schwefelsäure abdestillierte Flüssigkeit mit Schwefelsäure und Kaliumpermanganat,

entfärbt mit Natriumhyposulfit und fügt Fuchsinlösung hinzu; bei Gegenwart von Alkohol ist Aldehyd entstanden, welcher die Fuchsinlösung violett färbt. Dieses Verfahren ist geeignet zum Nachweis in Gemischen, besonders neben Methylalkohol (RICHE, BARDY, *Bl.* [2] **26**, 93). — Beim Überschichten einer mit Rhodankalium versetzten 5%igen Kobaltchlorürlösung mit Alkohol färbt sich dieser himmelblau. (Geeignet zum Nachweis von Alkohol in Äthern und Estern.) (GRASSINI, *C.* **1900** II, 821.)

Quantitative Bestimmung des Alkohols. Bezüglich genauerer Angaben, besonders soweit sie sich auf die Analyse alkoholischer Getränke, ätherischer Öle und anderer technischer Produkte beziehen, muß auf die Spezialliteratur verwiesen werden. Vgl. z. B.: MÄRCKER-DELBRÜCK, Handbuch der Spiritusfabrikation, 9. Aufl. [Berlin 1908], S. 237, 247, 260; POST-NEUMANN, Chemisch-technische Analyse, 3. Aufl., Bd. II [Braunschweig 1909], S. 561, ferner S. 425, 471, 657, 733; KÖNIG, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel, 4. Aufl., Bd. III, 1 [Berlin 1910], S. 518; ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. I [Berlin-Wien 1914], S. 765, 772. Über Analyse käuflicher Branntweine vgl. z. B.: MOHLER, *A. ch.* [6] **23**, 121; ALLEN, CHATTAWAY, *C.* **1891** II, 88; WINDISCH, *C.* **1892** II, 601.

Physikalische Methoden: Die Gehaltsbest. alkoh. Flüssigkeiten erfolgt am häufigsten (besonders im gewerblichen Betriebe) durch Ermittlung des spezifischen Gewichts (vgl. auch Tabelle S. 297). In der Praxis wird hierfür in Deutschland die Tafel zur Ermittlung des Alkoholgehaltes von Alkohol-Wasser-Mischungen aus dem spez. Gew. von K. WINDISCH [Berlin 1893] benutzt. (Ältere Tabellen vgl. z. B.: HEHNER, *Fr.* **19**, 486; DAHM, *Fr.* **21**, 485.) Vorbedingung dieser Methode ist, daß der zu prüfende Alkohol nur im Gemisch mit Wasser vorliegt; nötigenfalls muß Abtrennung durch Destillation erfolgen. Bei Gegenwart gelöster Stoffe wird ein bestimmtes Volumen der alkoholhaltigen Flüssigkeit abdestilliert bis aller Alkohol übergegangen ist, das Destillat auf das ursprüngliche Volumen gebracht und die Dichte bestimmt. Bei Alkoholbestimmungen im Wein usw. ist demselben — zur Bindung der Essigsäure — vorher Kalk oder Natron zuzusetzen. Enthält das Destillat Ammoniak oder andere flüchtige Basen, so muß es, nach Zusatz von Schwefelsäure (MAUMENÉ, *A. ch.* [5] **9**, 499) oder Phosphorsäure nochmals destilliert werden.

Die Ermittlung des spezifischen Gewichts kann pyknometrisch oder mit Hilfe der WESTPHALschen Wage erfolgen, weniger genau, aber bequemer und schneller ausführbar ist die aräometrische Methode mittels des Alkoholometers. In Deutschland wurde früher das Alkoholometer von TRALLES benutzt, das den Alkoholgehalt direkt in Volumprozenten angibt; seit 1888 sind für die amtlichen Messungen Gewichtsalkoholometer vorgeschrieben, doch ist im gewerblichen Verkehr noch vielfach die Angabe in Vol. % gebräuchlich. Die vom Alkoholometer angegebenen Werte sind ohne weiteres nur zu benutzen, wenn die Messung bei der dafür festgesetzten Normaltemperatur (15° für das Gewichts-, 15,5° für das Volumalkoholometer) erfolgt; wird sie bei einer andern Temp. ausgeführt, so kann aus der beobachteten „scheinbaren" Stärke mit Hilfe von Tabellen oder besonderer Rechenschieber, der „Umrechner", die „wahre" Alkoholstärke gefunden werden.

Die folgende Tabelle (entnommen aus MÄRCKER-DELBRÜCK, Handb. d. Spiritusfabr.) erlaubt, die auf 15,5° bezüglichen Angaben eines Maßalkoholometers in Gewichtsprozente (auf 15° bezüglich) und umgekehrt umzurechnen.

Für gewisse Zwecke (Best. von Alkohol in Bier, Wein usw.) eignet sich auch ein indirektes Verfahren, bei dem das spezifische Gewicht der zu untersuchenden Flüssigkeit einmal direkt und dann, nachdem sie durch Kochen entalkoholisiert ist, bestimmt wird. Vgl. dazu: SCHMATOLLA, *C.* **1902** I, 545; II, 1389; HASSE, *C.* **1902** II, 1346; LEVI, *C.* **1902** II, 1389. Über die zur Berechnung dienenden Formeln vgl. z. B. KÖNIG, Chemie d. menschl. Nahrg.- und Genußmittel, 4. Aufl. Bd. III. 1, S. 525.

Zur Gehaltsbest. wäßr.-alkoh. Flüssigkeiten können ferner folgende Methoden dienen, die auf der Veränderlichkeit gewisser physikalischer Konstanten (vgl. S. 296) mit dem Alkoholgehalt beruhen: Bestimmung des Siedepunkts (vgl. Tabelle S. 296) oder der Dampfspannung (Vaporimeter von GEISSLER u. a.). — Bestimmung des Gefrierpunkts nach RAOULT, *A. ch.* [5] **20**, 221; vgl. GAUNT, *Fr.* **44**, 106 (dieses Verfahren eignet sich für verdünnten, höchstens 10%igen Alkohol). — Ermittlung des Ausdehnungskoeffizienten im Dilatometer. — Best. des Brechungsindex mit dem Eintauchrefraktometer (vgl. z. B. WAGNER, SCHULTZE, *Fr.* **46**, 508). — Bei dem Stalagmometer I. TRAUBES (*B.* **20**, 2646, 2824, 2829, 2831) gibt die Kapillaritätskonstante, gemessen durch die Tropfenzahl eines bekannten Volumens, ein Maß für die Stärke des Alkohols. Auch die Bestimmung der Steighöhe in einem Kapillarrohr hat für den gleichen Zweck Anwendung gefunden: Liquometer (vgl. VALSON, MUSCULUS, *J.* **1867**, 14). Ferner erlaubt die Feststellung der Temp., bei der ein auf eine erhitzte Metallplatte fallender Tropfen nicht mehr sphäroidal bleibt, sondern unter plötzlicher Benetzung verdampft, einen Schluß auf die Stärke des verwandten Alkohols (BORDIER, *C. r.* **136**, 459). — Best. von Alkohol-Wassergemischen durch Ermittlung der Entflammungstemp.: RAIKOW, *Ch. Z.* **23**, 145; **26**, 437; R., SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **28**, 886. — Zur schnellen Bestimmung kann man das Alkohol-Wasser-Gemisch mit einer abgemessenen Menge Äther versetzen, schütteln und aus einem Meßgefäß so lange reinen Alkohol hinzufügen, bis die Trennungsfläche eben verschwindet (KAPELLER, D. R. P. 213259; *C.* **1909** II, 1023).

Chemische Methoden: Hauptsächlich wird die Oxydation des Alkohols mit Chromsäure in verschiedenen Variationen benutzt. Man oxydiert mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure zu Essigsäure und titriert die überschüssige Chromsäure mit Hilfe von Jodkalium und Natriumthiosulfat (BOURCART, *Fr.* **29**, 609; KURILOW, *B.* **30**, 741) bezw. Ferroammoniumsulfat (HEHNER, vgl. ALLEN-CHATTAWAY, *C.* **1891** II, 88; COTTE, *C.* **1898** I, 226; vgl. MARTIN, *C.* **1903** II, 745) zurück. — Nach NICLOUX (*Comptes rendus de la Soc. de Biol.* [10] **3**, 841; vgl. auch *Bl.* [3] **35**, 330) und NICLOUX, BAUDNER (*Bl.* [3] **17**, 424) wird die fragliche Flüssigkeit mit Schwefelsäure zum Sieden erhitzt und so lange mit Kaliumdichromatlösung titriert, bis die Farbe von grünblau in grüngelb umschlägt. Die Methode soll sich bei einem Höchstfehler von 5% zur Bestimmung sehr verd. Lösungen (Blut, Körperorgane usw.) eignen. Zur Kritik dieses Verfahrens vgl.: LANDSBERG, *H.* **41**, 507; N., *H.* **43**, 505; POZZI-ESCOT, *C.* **1902** I, 545; **1904** I, 1456; II, 733; N., *C.* **1904** II, 479. — Titrimetrische Bestimmung kleiner Mengen: Man erhitzt mit einer Lösung von Chromsäure in konzentrierter Schwefelsäure von bekanntem Wirkungswert auf 90°, entfärbt mit einer titrierten Lösung von Ferroammoniumsulfat und titriert den Überschuß des letzteren mit Kaliumpermanganat zurück (BENEDICT, NORRIS, *Am. Soc.* **20**, 293). — Zur quantitativen Bestimmung in sehr stark verd. ($^1/_{200000}$—$^1/_{180000}$ enthaltenden) Lösungen oxydiert ARGENSON (*Bl.* [3] **27**, 1000) mit Chromsäuregemisch, versetzt das aldehydhaltige Destillat mit einer wäßr. durch SO_2 entfärbten Fuchsinlösung und prüft die Violettfärbung colorimetrisch. — Zur quantitativen Bestimmung wäßr. Lösungen läßt man zu 20 ccm der smaragdgrünen Lösung von 1 g $KMnO_4$ in 500 ccm konz. Schwefelsäure tropfenweise die Alkohollösung zufließen. Die Farbe geht in Olivgrün, Braun, schließlich in Rot über. Man unterbricht den Alkoholzusatz eben vor Eintreten der Zwiebelfärbung: tritt sie nach 5 Minuten langem Stehen nicht ein, während sie in einer zweiten Probe, bei der man einen Tropfen mehr von der Alkohollösung zugesetzt hat, erscheint, dann ist eben richtig titriert. Der reziproke Wert der Zahl der verbrauchten ccm zeigt den Alkoholgehalt in Prozenten an. Beste Resultate zwischen 1—0,5% Alkohol (HERZOG, *C.* **1907** I, 762; *A.* **351**, 264). Über die Möglichkeit der Bestimmung durch Oxydation mit Permanganat vgl. ferner: RÖSE, *Z. Ang.* **1**, 31; BENEDIKT, *Ch. Z.* **12** (Repert.), 53; GRÜNHUT, *Ch. Z.* **15**, 847. — Zur Bestimmung kleiner Mengen (mindestens 0,05 g) wird der Alkohol quantitativ abdestilliert und in Äthyljodid verwandelt, das dann in Silberjodid überführt wird. Fehler der Methode 0,5—1% (STRITAR, *H.* **50**, 22; vgl. REACH, *Bio. Z.* **3**, 328).

Prüfung von Alkohol auf Wassergehalt. Entwässertes Kupfersulfat färbt sich mit wasserhaltigem Alkohol blau, durch absoluten wird es nicht verändert (vgl. hierzu BILTZ, *B.* **40**, 2184). Über Gelbfärbung durch Ätzbaryt als Kriterium der Wasserfreiheit vgl. unter Entwässerung, S. 295. Ein mit einer Acetonlösung von Kaliumbleijodid getränktes, getrocknetes farbloses Reagenzpapier wird durch Alkohol, der auch nur Spuren von Wasser enthält, gelb gefärbt (BILTZ). — Man schüttelt Paraffinöl (Kp_8: 215—240°) mit gleich viel

absolutem Alkohol und hebt die klare Alkoholschicht ab. Gießt man wasserhaltigen Alkohol in diese Schicht, so entsteht sofort eine Trübung durch ausgeschiedenes Wasser (CRISMER, *B.* 17, 650). — Bringt man (1 mg) Anthrachinon mit etwas Natriumamalgam zusammen und gießt absoluten Alkohol darauf, so tritt eine grüne Färbung ein, die beim Durchschütteln mit Luft verschwindet. Enthält der Alkohol eine Spur Wasser, so erhält man eine rote Färbung, die beim Schütteln mit Luft verschwindet, bei ruhigem Stehen aber wieder erscheint (CLAUS, *B.* 10, 927). — Wasserhaltiger Alkohol entwickelt mit Calciumcarbid Gasblasen von Acetylen (YVON, *C. r.* 125, 1181), mit Magnesiumamalgam solche von Wasserstoff (EVANS, FETSCH, *Am. Soc.* 26, 1158). — Sehr scharf ist der Nachweis und die Bestimmung von Wasser in Alkohol durch Messung der kritischen Lösungstemperatur (z. B. in Petroläther oder Petroleum), die durch geringe Mengen von Wasser erheblich steigt (CRISMER, *C.* 1902 II, 3; 1904 I, 1479; 1907 I, 1068, 1811; VANDAM, *C.* 1907 I, 1810). — Zur quantitativen Bestimmung kleiner Wassermengen im Alkohol eignet sich auch die Messung der Esterifizierungsgeschwindigkeit (GOLDSCHMIDT, SUNDA, *B.* 39, 712; *Z. El. Ch.* 12, 432) oder der reaktionsverlangsamenden Wirkung des Wassers beim Zerfall des Diazoessigesters in alkoh. Lösung (BREDIG, FRÄNKEL, *B.* 39, 1756). — Über die Möglichkeit eines Nachweises von Wasser in Alkohol vgl. auch FENTON, *C.* 1905 II, 397.

Zur *Prüfung* des Alkohols *auf Beimengungen* vgl. Deutsches Arzneibuch, 5. Ausgabe [1910], S. 40; vgl. auch MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, 2. Aufl. [Darmstadt 1912], S. 56.

Nachweis und Bestimmung von Äthylalkohol und Methylalkohol usw. nebeneinander (s. auch S. 306 unter Nachweis des Alkohols).

Zum Nachweis von Äthylalkohol im Holzgeist erhitzt man diesen mit 4 Tln. konzentrierter Schwefelsäure. Es entweicht Äthylen, das man in Brom auffängt. Methylalkohol liefert unter diesen Umständen Dimethyläther, der in Wasser und kalter konzentrierter Schwefelsäure leicht löslich ist (BERTHELOT, *B.* 2, 105; 8, 696). Kritische Übersicht über Nachweis und Bestimmung von Methylalkohol neben Äthylalkohol: SCUDDER, *Am. Soc.* 27, 892; s. auch FENDLER, MANNICH, *C.* 1906 II, 821. — Nachweis und Bestimmung von Methylalkohol im Weingeist können durch Überführung in Methyljodid, Behandlung desselben mit Anilin und Oxydation des gebildeten Dimethylanilins mit einem Gemenge von Kochsalz, Kupfernitrat und Quarzsand zu Methylviolett erfolgen. Das Produkt wird in Alkohol gelöst; die Intensität der Färbung ermöglicht Schätzung des Gehalts an Methylalkohol (RICHE, BARDY, *C. r.* 80, 1076; *B.* 8, 697; PRINSEN-GEERLIGS, *Ch. Z.* 22, 71). — Für colorimetrische Bestimmung geeignet ist auch der Nachweis durch Oxydation des Gemisches mittels CrO_3, Fraktionieren des Oxydationsproduktes und Prüfen der das Methylal enthaltenden Fraktion mit nitrithaltiger Chlorwasserstoffsäure in Gegenwart von Eiweiß; die Gegenwart von Methylal gibt sich durch das Auftreten einer charakteristischen violetten Färbung zu erkennen (VOISENET, *Bl.* [3] 35, 748). Nachweis von Methylalkohol neben Äthylalkohol durch Oxydation und Charakterisierung des gebildeten Methylals mittels Kondensation mit Dimethylanilin: TRILLAT, *Bl.* [3] 19, 984, 989; *C.* 1899 I, 641; *C. r.* 128, 438; WOLFF, *C.* 1899 II, 229; durch Oxydation mit Chromsäure unter bestimmten Bedingungen zu CO_2 (Äthylalkohol liefert unter denselben Bedingungen nur Spuren von CO_2): UMBGROVE, FRANCHIMONT, *R.* 16, 406; durch die raschere Entfärbung von $KMnO_4$: CAZENEUVE, COTTON; vgl. HABERMANN, ÖSTERREICHER, *Fr.* 40, 721; SCHOORL, *Fr.* 41, 426; durch kontinuierliche Oxydation des verdunstenden Methylalkohols unter Luftzutritt mittels einer glühenden Platinspirale zu Formaldehyd: RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* 25, 434. Auch kann der Methylalkohol in der Flüssigkeit durch Einführung einer erhitzten Kupferspirale (PRESCOTT, *C.* 1901 II, 562; vgl. HAIGH, *C.* 1903 II, 1215; ferner WILEY, *C.* 1905 I, 1113) bezw. durch schwefelsaure $KMnO_4$-Lösung (SCUDDER, RIGGS, *Am. Soc.* 28, 1202) oxydiert und der entstandene Formaldehyd durch die Resorcin-Reaktion, durch alkal. Phloroglucinlösung, durch schwefelsaure Morphinlösung (FENDLER, MANNICH, *C.* 1906 II, 821) bezw. durch eisenchloridhaltige Milch und Unterschichten mit konz. Schwefelsäure (KALM, *C.* 1905 II, 711; vgl. UTZ, *P. C. H.* 46, 736) nachgewiesen werden. Nach HINKEL (*C.* 1909 I, 46) wird das Alkoholgemisch durch Persulfat oder Chromsäuregemisch oxydiert und destilliert; die letzten Anteile des Destillats werden mit einigen Tropfen einer $^1/_2$ $^0/_0$igen Lösung von Morphinchlorhydrat versetzt und die Mischung mit konz. Schwefelsäure unterschichtet: entstandener Formaldehyd gibt einen violettblauen Ring an der Berührungsstelle, Acetaldehyd nur eine Orangefärbung. Als sehr scharf empfiehlt VORISEK (*C.* 1909 II, 1033) folgende Methode: Man versetzt 0,5—1 ccm der Probe mit 1 ccm 0,8 $^0/_0$iger schwefelsäurefreier CrO_3-Lösung, verdünnt mit 4—5 ccm Wasser und destilliert 3—4 ccm der Flüssigkeit über. Das Destillat wird mit 1 Tropfen 0,4 $^0/_0$iger Eisenchloridlösung und 2 Tropfen Albuminlösung (1 Eiereiweiß gelöst in 50 ccm Wasser, filtriert und mit Chloroform konserviert; auch Milch ist verwendbar) versetzt und vorsichtig unter Vermeiden von Erwärmung mit 4—5 ccm konz. Schwefelsäure (frei von HNO_3 und HNO_2) unterschichtet. Je nach der Menge des anwesenden Methylalkohols erscheint mehr oder

minder schnell an der Berührungsstelle eine violette Zone. — Nachweis und Bestimmung von Methylalkohol-Alkohol-Gemischen mittels des Immersionsrefraktometers: LEACH, LYTHGOE, *Am. Soc.* **27**, 964. Bestimmung von Methyl- neben Äthylalkohol durch Verwandlung in die Jodide und Messung des spezifischen Gewichts des Jodid-Gemisches: LAM, *Z. Ang.* **1898**, 125; durch Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und Schwefelsäure unter bestimmten Bedingungen und Absorption des entstandenen Kohlendioxyds: THORPE, HOLMES, *Soc.* **85**, 1.

Die übliche Bestimmung von *Estern* in Alkohol durch Verseifung derselben mit Alkali soll nach DUCHEMIN; DOUBLEN (*C.* **1905** II, 1053) am besten im Vakuum erfolgen.

Nachweis und Bestimmung von *Fuselöl* in Alkohol s. Syst. No. 24.

Nachweis und Bestimmung von Diäthyläther, Acetaldehyd, Aceton, Furfurol usw. in Alkohol bezw. umgekehrt s. bei diesen Verbindungen.

Additionelle Verbindungen des Äthylalkohols.

Hydrate. Äthylalkohol bildet eine Anzahl von Hydraten, die durch das Auftreten singulärer Punkte in den Kurven physikalischer Eigenschaften definiert sind; für die Existenz von $C_2H_6O + 3H_2O$ (GRAHAM, *A.* **123**, 102; MENDELEJEW. *Z.* **1865**, **262**; *Ann. d. Physik* **138**, 121, 251; THWING, *Ph. Ch.* **14**, 296), $C_2H_6O + 6H_2O$ (DE FORCRAND, *A. ch.* [6] **27**, 545; THWING; VARENNE, GODEFROY, *C. r.* **137**, 993; DUNSTAN, *Soc.* **85**, 823; *Ph. Ch.* **49**, 593), $C_2H_6O + 2H_2O$ (V., G.; D.) sind die meisten Anhaltspunkte vorhanden. Zur Frage der Existenz von Molekularverbindungen zwischen Alkohol und Wasser vgl. ferner: BARENDRECHT, *Ph. Ch.* **20**, 234; DE FORCRAND, *A. ch.* [6] **27**, 525; LOBRY DE BRUYN, *R.* **11**, 138; JONES, GETMAN, *Am.* **32**, 311, sowie die S. 299 unter Kontraktion und Wärmetönung beim Mischen mit Wasser und S. 298 unter Viscosität der Mischungen mit Wasser zitierten Arbeiten.

Verbindungen mit Halogenen. $C_2H_6O + Cl$. *B.* Aus Äthylalkohol und Chlor bei —80°. F: —88° (MC INTOSH, *Soc.* **87**, 787). — $C_2H_6O + Br$. *B.* Aus Äthylalkohol und Brom bei —80°. F: —61° (MC INTOSH, *Soc.* **87**, 788). — $C_2H_6O + Br_2$. *B.* Aus Alkohol und Brom bei —80°. F: —45° (MC INTOSH, *Soc.* **87**, 788). — Beim Auflösen von Jod in Alkohol entsteht eine Verbindung $C_2H_6O + I_2$ (HILDEBRAND, GLASCOCK, *Am. Soc.* **31**, 26).

Verbindungen mit Sauerstoffsäuren $C_2H_6O + HNO_3$. F: —30° (MC INTOSH, *Am. Soc.* **27**, 1014). — Über additionelle Verbindungen, die durch Einw. von wasserhaltigem Alkohol auf festes Kohlendioxyd entstehen, vgl. HEMPEL, SEIDEL, *B.* **31**, 3000. — $C_2H_6O + SeO_2$. Tafeln. Verliert über Schwefelsäure allen Alkohol (HINSBERG, *A.* **260**, 41).

Verbindungen von Basen mit Alkohol siehe bei den betreffenden Alkoholaten.

Verbindungen mit Metallsalzen und Metalloid-Halogeniden. Alkoholat-Bildung verschiedener Salze in alkoholischer Lösung: JONES, GETMAN, *Am.* **32**, 338; J., MC MASTER, *Am.* **35**, 316.

$LiCl + 4C_2H_6O$. Fettglänzende Krystalle (SIMON, *J. pr.* [2] **20**, 373). — $NaI + C_2H_6O$. Krystalle (LÖB, *Am. Soc.* **27**, 1020). — $Na_2S_2 + 2C_2H_6O$. Verliert bei 100° ½ des Alkoholgehaltes (DEMONT, *Bl.* [3] **5**, 743). — $CuCl_2 + 2C_2H_6O$ (BÖDTKER, *Ph. Ch.* **22**, 506).

$MgCl_2 + 6C_2H_6O$. Fettglänzende Krystalle (SIMON, *J. pr.* [2] **20**, 375). — $MgBr_2 + 6C_2H_6O$. Durch Auflösen des Ätherats $MgBr_2 + 2C_4H_{10}O$ in Alkohol. Farblose, hygroskopische Krystalle. F: 108,5°. Sehr leicht löslich in Wasser. Löslichkeit in Alkohol: MENSCHUTKIN, *C.* **1906** I, 334, 742; *Z. a. Ch.* **52**, 11. Verdrängung des Äthylalkohols in dieser Doppelverbindung durch andere organische Körper: M., *C.* **1908** I, 1039; *Z. a. Ch.* **62**, 47. — $MgI_2 + 6C_2H_6O$. Große sechsseitige, zerfließliche Tafeln. F: 146,5°. Löslichkeit in Alkohol: MENSCHUTKIN, *C.* **1906** I, 335, 742; *Z. a. Ch.* **52**, 16. — $Mg(NO_3)_2 + 6C_2H_6O$. Krystallinische Masse (CHODNEW, *A.* **71**, 256). — $CaCl_2 + 3C_2H_6O$. Zerfließliche Krystalle (HEINDL, *M.* **2**, 207). F: 97°. Löslichkeit in Alkohol: MENSCHUTKIN, *C.* **1906** II, 1715; **1907** I, 329; *Z. a. Ch.* **52**, 23 (vgl. auch CHODNEW, *A.* **71**, 261). — $CaBr_2 + 3C_2H_6O$. Tafeln (ROQUES, *Bl.* [2] **13**, 716).

$AlCl_3 + 4C_2H_6O$. Aus $AlCl_3$ und $C_2H_5 \cdot OH$ in CS_2 (PERRIER, POUGET, *Bl.* [3] **25**, 553). Weißes, an feuchter Luft zerfließliches Krystallpulver. — $TlCl_3 + C_2H_6O$ (R. J. MEYER, *Z. a. Ch.* **24**, 339). — $LaCl_3 + 2C_2H_6O$ (R. J. MEYER, KOSS, *B.* **35**, 2626). Mol.-Gew.: BILTZ, *A.* **331**, 348. — $NdCl_3 + 3C_2H_6O$. Rosarote Nadeln. Sehr zerfließlich (MATIGNON, *A. ch.* [8] **8**, 271; vgl. ferner: R. J. MEYER, KOSS, *B.* **35**, 2623; BILTZ, *A.* **331**, 342). — $NdCl_3 + C_2H_6O$ (MA.).

$TiCl_4 + C_2H_6O$. Krystalle. F: 105—110° (DEMARÇAY. *B.* **8**, 75). Wird durch Wasser leicht zersetzt. — $ThCl_4 + 4C_2H_6O$. Prismatische Krystalle (ROSENHEIM, SAMTER, DAVIDSOHN, *Z. a. Ch.* **35**, 449). — $SnCl_4 + 2C_2H_6O$ (ROBIQUET, *J.* **1854**, 560; zur Frage der Existenz dieser Verbindung vgl. ferner: GIRARD, CHAPOTEAUT, *C. r.* **64**, 1252; *Z.* **1867**. 454; O. FISCHER, *M.* **5**, 427; WERNER, PFEIFFER, *Z. a. Ch.* **17**, 108; s. auch S. 314 unter

Alkoholaten). *Darst.:* $SnCl_4$ in Eis-Kochsalz-Kältemischung wird mit ca. 2 Mol.-Gew. stark abgekühlten Alkohols vermischt (Ros., SCHNABEL, *B.* **38**, 2778). Weiße Krystallmasse.

$AsCl_3 + C_2H_6O$. Flüssig. Raucht an der Luft. Siedet nicht unzersetzt bei 148°. Wird durch Feuchtigkeit rasch zerlegt (LUYNES, *A.* **116**, 368). — $SbCl_3 + C_2H_6O$. Nadeln. F: 66° (WILLIAMS, *J.* **1876**, 331).

$CrCl_3 + 3C_2H_6O$. Tiefrote Nadeln, an trockner Luft haltbar (KOPPEL, *Z. a. Ch.* **28**, 461). — $MnCl_2 + 3C_2H_6O$. Rosenrote Krystalle. D_4^{20}: 1,35 (BOURION, *C. r.* **134**, 555). — $2CoCl_2 + 5C_2H_6O$. Blaue Krystalle. D_4^{20}: 1,32 (BOURION). — $CoI_2 + CdI_2 + 6C_2H_6O$. Rötliche Prismen (CAMBI, *G.* **39** I, 367). — $PtCl_4 + 2C_2H_6O$ (SCHÜTZENBERGER, *J.* **1870**, 388).

Äthylate (Metall-Alkoholate).

Natriumäthylat (Natrium-alkoholat). Natrium löst sich in absol. Alkohol unter Entwicklung von Wasserstoff (vgl. LIEBIG, *A.* **23**, 32) und Bildung von Natriumäthylat.

• $Na \cdot O \cdot C_2H_5 + 2C_2H_6O$ (vgl. auch LESCOEUR, *C. r.* **121**, 691). Scheidet sich aus der konzentrierten warmen alkoh. Lösung beim Erkalten ab (GEUTHER, SCHEITZ, *Z.* **1868**, 378; *C.* **1868**, 847). Durch Einw. von Natrium auf Alkohol im Wasserstoffstrom und vorsichtiges Abdestillieren des überschüssigen Alkohols (GEUTHER, FRÖLICH, *A.* **202**, 295 Anm.). Durch Vakuumdestillation einer Lösung von Natrium in überschüssigem Alkohol bei 70° (DE FORCRAND, *Bl.* [2] **40**, 177). Nadeln (G., S.). Löslich in Äther, leicht löslich in Alkohol (G., S.). Verliert bei 200° (G., *A.* **202**, 295 Anm.) allen Krystallalkohol; im Vakuum (G., S.) sogar unter gewöhnlichem Druck; in einer trocknen Atmosphäre verwittert es allmählich und geht in $Na \cdot O \cdot C_2H_5$ über (LE.). — $Na \cdot O \cdot C_2H_5 + 3C_2H_6O$. Soll nach WANKLYN (*A.* **150**, 201) zurückbleiben, wenn eine alkoh. Lösung von Natrium auf dem Wasserbade erhitzt wird, solange noch Alkohol übergeht (vgl. aber GEUTHER, *A.* **202**, 295 Anm.). Wird durch Destillation der Lösung im Vakuum bei 20° erhalten (DE F.). Farblose Krystalle. Liefert bei 200° (W.) im Wasserstoffstrom das alkoholfreie Äthylat (DE F.).

Alkoholfreies Natriumäthylat $Na \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen der Krystallalkohol enthaltenden Äthylate (s. o.) im Wasserstoffstrom auf 200° (GEUTHER; WANKLYN; DE FORCRAND). Aus wasserfreiem Alkohol und Natriumammonium, beide gelöst in flüssigem Ammoniak (CHABLAY, *C. r.* **140**, 1343). Über eine zur *Darst.* verwendbare Apparatur s. CLAISEN, *B.* **22**, 1010. Staubförmiges, als Kondensationsmittel geeignetes Natriumäthylat wird gewonnen, wenn man zu Natriumdraht, der sich unter Äther befindet, die berechnete Menge absoluten Alkohols hinzufügt (BREDT, *A.* **299**, 167; vgl. STOBBE, *A.* **308**, 89 Anm.). Ein besonders aktives Präparat erhält man nach BRÜHL (*B.* **37**, 2067) folgendermaßen: Man pulverisiert Natrium durch Schütteln unter siedendem Xylol (*B.* **35**, 3516 Anm.), verdünnt mit trocknem Xylol so weit, daß auf je 23 g Natrium etwa $^1/_4$ l Flüssigkeit vorhanden ist, und läßt unter Rühren bezw. (bei kleineren Mengen) Schütteln und Kühlung mit Wasser die berechnete Menge Alkohol durch einen Rückflußkühler langsam zufließen. Nach KOMPPA (*A.* **368**, 137, 138 Anm.) pulverisiert man Natrium unter Xylol, gießt das Xylol ab, wäscht den Natriumstaub sorgfältig mit absolutem Äther und gibt (durch einen Kugel-Rückflußkühler) unter Umschütteln die berechnete Menge absoluten Alkohols hinzu. — Amorphe weiße Masse. Leicht löslich in Alkohol. Empfindlich gegen Feuchtigkeit und Luftsauerstoff (vgl. CLAISEN). Optische Konstanten in Lösung: BRÜHL, SCHRÖDER, *Ph. Ch.* **50**, 11. Bildungswärme: DE FORCRAND, *Bl.* [2] **40**, 177; *A. ch.* [6] **11**, 457. Alkoholische Natriumäthylat-Lösung ist ein ziemlich guter Leiter der Elektrizität (VORLÄNDER, *B.* **36**, 268). Leitvermögen von $Na \cdot O \cdot C_2H_5$ in absolutem sowie in mit Wasser und mit Methylalkohol gemischtem Alkohol: TIJMSTRA-Bz., *Ph. Ch.* **49**, 347. Zersetzungsspannungen des Natriumäthylats in alkoh. Lösungen: CARRARA, BRINGHENTI, *G.* **33** I, 698.

Natriumäthylat wird durch Wasser in Natriumhydroxyd und Alkohol zersetzt. — Beim Erhitzen auf 300° entstehen Äthylen, Na_2CO_3, Kohle und Wasserstoff (WANKLYN, *A.* **150**, 204; NEF, *A.* **318**, 177). Zers. bei lebhafter Rotglut: OECHSNER DE CONINCK, CHAUVENET, *C.* **1907** I, 1398. — Bei der Elektrolyse von Natriumäthylat-Lösungen an Platinelektroden entsteht das Natriumsalz des Kohlensäuremonoäthylesters; verwendet man eine Magnesiumanode, so entsteht bei niederer Stromdichte das Magnesiumäthylat, bei sehr hoher Stromdichte das Mg-Salz des Kohlensäureäthylesters (SZILÁRD, *Z. El. Ch.* **12**, 394). — Beim Erhitzen von trocknem Natriumäthylat (vgl. MERZ, WEITH, *B.* **6**, 1517) im Luftstrom auf 100—150° entsteht unter Abspaltung von Alkohol ein Gemisch von Natriumacetat, -formiat und -carbonat, bei 200° wird auch Oxalat erhalten (v. HEMMELMAYR, *M.* **12**, 151). — Chlor oxydiert Natriumäthylat zu Aldehyd, Essigsäure (MALY, *Z.* **1869**, 345) und etwas Chloressigsäure (OECHSNER DE CONINCK, CHAUVENET, *C.* **1907** I, 1397). Brom erzeugt Äthylbromid, Bromal, Essigäther, HBr und NaBr (BARTH, *B.* **9**, 1456). Bei der

Umsetzung von 1 Mol. Brom mit (wahrscheinlich alkoholhaltigem) Natriumalkoholat (1 Mol.) fanden SELL, SALZMANN (*B.* **7**, 496) als Produkte Alkohol, Äthylbromid, Äthylacetat, Bromessigsäureäthylester; ein Überschuß von Brom läßt ferner Ameisensäure, Essigsäure und $C_2H_2Br_4$ (Kp: 150°) entstehen. Jod erzeugt mit krystallisiertem Natriumalkoholat wesentlich Methylenjodid neben wenig Jodoform (BUTLEROW, *A.* **107**, 110). Trocknes Natriumäthylat liefert mit S_2Cl_2 den Ester $S_2(O\cdot C_2H_5)_2$ (LENGFELD, *B.* **28**, 450). — Oxydation zu Acetat in alkoh. Lösung durch Pt-Schwarz, Fe_2O_3, Co_2O_3: BRINGHENTI, *G.* **36** I, 195. Chromsäure, Chromsäuregemisch, $MnO_2 + H_2SO_4$ usw. oxydieren zu Acetaldehyd und Essigsäure (OECHSNER DE CONINCK, CHAUVENET, *C.* **1907** I, 1398). — Beim Einleiten von CO_2 in Natriumäthylat-Lösung entsteht äthylkohlensaures Natrium (BEILSTEIN, *A.* **112**, 124). Bei langem Erhitzen von Alkohol mit Natriumäthylat auf 210° entstehen Äthylen, Wasserstoff und Essigsäure (GUERBET, *C. r.* **128**, 1003; *A. ch.* [7] **27**, 86; vgl. NEF, *A.* **318**, 172); in geringer Menge entsteht auch n-Butylalkohol (*A. ch.* [7] **27**, 102). Trocknes Natriumäthylat verbindet sich bei 160° mit Kohlenoxyd zu Natriumpropionat (GEUTHER, FRÖLICH, *A.* **202**, 290). Wird CO bei 205° über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetat geleitet, so entstehen nach GEUTHER, FRÖLICH (*A.* **202**, 305) Normalbuttersäure, Diäthylessigsäure $C_6H_{12}O_2$, eine bei 250—260° siedende flüssige Säure $C_{12}H_{14}O_2$ und Mesitylensäure $C_9H_{10}O_2$, ferner die Ketone $C_8H_{18}O$ und $C_{15}H_{24}O$; BEATTY (*Am.* **30**, 241) erhielt als Reaktionsprodukte bei 180—200° neben viel Ameisen- und Essigsäure ebenfalls etwas n-Buttersäure und andere Produkte, aber nicht Mesitylensäure. Natriumacetat allein liefert mit Natriumäthylat bei 200—210° etwas Buttersäure und wahrscheinlich Diäthylessigsäure (B.). Beim Überleiten von CO über ein Gemenge von Natriumalkoholat und isovaleriansaurem Natrium bei 160° entstehen Äthyl-isopropyl-essigsäure, die Säuren $C_{11}H_{18}O_2$ (?) (Kp: 270—280°), $C_{13}H_{20}O_2$ (?) (Kp: 280—300°), $C_{18}H_{30}O_2$ (?) (Kp: über 360°), Mesitylensäure und die Ketone: $C_7H_{14}O$ (Äthyl-isobutyl-keton), $C_{15}H_{20}O$, $C_{23}H_{42}O$ (?), (Kp: 200—210°), $C_{27}H_{44}O$ (?) (Kp: 240—260°), $C_{45}H_{66}O$ (?) (Kp: über 360°) (GEUTHER, *A.* **202**, 321).

Gehaltsbestimmung von Natriumäthylat-Lösungen, gegründet auf der Umwandlung von Links-Menthon in Rechts-Menthon: TUBANDT, *A.* **339**, 41; vgl. ABEGG, *Z. El. Ch.* **10**, 185.

Über Verbindungen von Natriumhydroxyd mit Alkohol vgl. LESCOEUR, *C. r.* **121**, 692.

Kaliumäthylat. Ältere Angaben: GUÉRIN-VARRY, vgl. *J. pr.* [1] **5**, 267; WANKLYN, *A.* **150**, 206. — $K\cdot O\cdot C_2H_5$. Wird durch Erhitzen einer absolut-alkoh. Lösung von Kalium in einer Wasserstoffatmosphäre auf 200° erhalten (DE FORCRAND, *A. ch.* [6] **11**, 463). Ein besonders reaktionsfähiges Prod. entsteht aus Kaliumstaub und Alkohol in Xylol (BRÜHL, *B.* **37**, 2068). Weiß, amorph. Sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit und Luftsauerstoff. Lösungswärme: DE F. — $K\cdot O\cdot C_2H_5 + 3C_2H_6O$. Krystalle (DE F.).

Alkoholische Kalilösung färbt sich bald braun, infolge Oxydation zu Aldehyd und Verharzung durch die Wirkung des Alkalis. Beim Leiten von CO_2 in absol. alkoh. Kalilösung entsteht äthylkohlensaures Kalium (DUMAS, PELIGOT, *A.* **35**, 284). Über Herstellung farblos bleibender Lösungen von wäßr.-alkoh. Kali vgl.: THIELE, MARC, *C.* **1904**, II, 1756; HAUPT, *P. C. H.* **46**, 569. Alkoholisches Kali wirkt manchen Verbindungen gegenüber reduzierend, z. B. auf Nitrokörper; Ansichten über die Ursache dieser Wirkung: MAUMENÉ, *C. r.* **86**, 890; *J.* **1878**, 712.

Verbindung $KOH + 2C_2H_6O$. Weiße Krystalle. Schmilzt gegen 60°, dabei zwei Schichten bildend, von denen die untere aus wäßriger Kalilauge besteht (ENGEL, *C. r.* **103**, 156).

Magnesiumäthylat $Mg(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Magnesiumamalgam und absolutem Alkohol (MEUNIER, *C. r.* **134**, 472; vgl. auch TISSIER, GRIGNARD, *C. r.* **132**, 836). Bei der Elektrolyse einer Natriumäthylat-Lösung unter Benutzung einer Mg-Anode und niedriger Stromdichte (SZILÁRD, *Z. El. Ch.* **12**, 394). — Weißes Pulver. Wird durch trocknes Chlor in Aldehyd übergeführt (M.).

Calciumäthylat $Ca(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Calcium und absolutem Alkohol (PIOTH, *B.* **39**, 2768 Anm. 1; *G.* **36** II, 366 Anm. 1; F. M. PERKIN, PRATT, *Soc.* **95**, 159). Durch Einw. von NH_3 auf Calcium in absol. Alkohol oder von Alkohol auf Calciumamid (DOBY, *Z. a. Ch.* **35**, 97) bezw. auf Calciumhydrid (DOBY; vgl. PERKIN, PRATT). Oktaedrische Krystalle (P., PR.), oder Nadeln (D.) mit 2 Mol. Alkohol (aus absol. Alkohol). Leicht löslich in warmem Alkohol. Sehr zersetzlich. Verliert den Krystallalkohol bei 50° (D.). Alkoholfreies Calciumäthylat wird direkt erhalten, wenn man nach der Behandlung des Calciums mit absol. Alkohol auf 160—170° erhitzt (am besten im Wasserstoffstrom) (P., PR.). Ein Calciumäthylat wird auch erhalten, wenn man Alkohol mit Calciumhydroxyd und Kalk er-

hitzt und zur Bindung des entstehenden Wassers Calciumcarbid zusetzt (IMBERT, KRAFT, D. R. P. 164297; *C.* **1905** II, 1747). Calciumäthylat ist wie Natriumäthylat ein ausgezeichnetes Kondensationsmittel (vgl. I., K.; P., PR.). — Verbindung $CaO + C_2H_6O$ [oder $Ca(O\cdot C_2H_5)_2 + Ca(OH)_2$?, vgl. DOBY, *Z. a. Ch.* **35**, 103 Anm. 2]. *B.* Aus Alkohol und Ätzkalk bei 115—125° (DESTREM, *A. ch.* [5] **27**, 13). Die Verbindung ist beständiger als die analoge Barytverbindung. Bei der trocknen Destillation zerfällt sie in Aceton, C_2H_4, C_2H_6, CH_4, viel H_2 und $CaCO_3$ (DE.). — $3CaO + 4C_2H_6O$. *B.* Aus Calciumcarbid und überschüssigem absol. Alkohol bei 180° (DE FORCRAND, *C. r.* **119**, 1266). Verliert bei langem Verweilen im Vakuum über Schwefelsäure Alkohol, indem es vielleicht in $CaO + C_2H_6O$ übergeht. — $CaO + 3C_2H_6O$. *B.* Entsteht neben alkoholhaltigem Calciumäthylat bei Einw. von NH_3 auf Calcium in absol. Alkohol (DOBY, *Z. a. Ch.* **35**. 95, 103). Farblose, sechseckige Krystalle oder Säulen, die sich leicht zersetzen.

Bariumäthylat ist bisher nicht bekannt. Der früher dafür gehaltene Stoff ist eine Verbindung $3BaO + 4C_2H_6O$ (Zusammensetzung: DE FORCRAND, *C. r.* **120**, 737; *Bl.* [3] **13**, 658). Sie fällt beim Kochen einer Lösung von BaO in absolutem Alkohol nieder; der Niederschlag löst sich beim Erkalten (BERTHELOT, *A. ch.* [4] **30**, 140; *Bl.* [2] **8**, 389; *Z.* **1868**, 352). Bildungswärme: DE FORCRAND, *Bl.* [2] **40**, 180. Durch dreimal 24-stündiges Erhitzen der konz. absolut-alkoh. Lösung auf 230—240° entsteht neben Wasserstoff, Äthylen, Essigsäure und CO_2 eine geringe Menge von n-Butylalkohol (GUERBET, *C. r.* **133**, 300; *A. ch.* [7] **27**, 81). — Verbindung $BaO + C_2H_6O$ [$= Ba(O\cdot C_2H_5)_2 + Ba(OH)_2$?, vgl. DOBY, *Z. a. Ch.* **35**, 103 Anm. 2]. *B.* Aus Bariumoxyd und Alkohol bei 120° bis 130° (DESTREM, *A. ch.* [5] **27**, 8). Weiße, an der Luft schnell sich bräunende Masse. Sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit. Zerfällt bei der trocknen Destillation in $BaCO_3$, C_2H_4, CH_4 und Wasserstoff (DESTREM, *A. ch.* [5] **27**, 23; vgl. DUMAS, STAS, *A. ch.* [2] **73**, 158). Beim Leiten von CO_2 durch die konz. alkoh. Lösung entsteht äthylkohlensaures Barium (DESTREM).

Zinkäthylat $Zn(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von (22 g) Zinkdimethyl auf (33 g) Alkohol im Stickstoffstrom neben Methan (TOLKATSCHEW, *C.* **1901** II, 1200). — Weißes, leichtes, in den gewöhnlichen Solvenzien unlösliches Pulver. Im Vakuum nicht destillierbar. Wird durch Wasser oder verd. Schwefelsäure unter Bildung von Äthylalkohol zersetzt.

Aluminiumäthylat $Al(O\cdot C_2H_5)_3$. *B.* Bei der Vakuumdestillation der aus Aluminium, Jod und Alkohol entstehenden Verbindung $Al(O\cdot C_2H_5)_3 + AlI_3$ (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* **39**, 3; *J.* **1876**, 329). Beim Eintragen von 5 g Aluminiumschnitzel in die Lösung von 1 ccm $SnCl_4$ in 50 ccm absolutem Alkohol (HILLYER, CROOKER, *Am.* **19**, 41). Durch Einw. von amalgamiertem Aluminium auf wasserfreien Alkohol (TISCHTSCHENKO, *C.* **1900** I, 10). Fällt als voluminöser Niederschlag, wenn eine Lösung von Aluminiumphenolat in absol. Alkohol mit einer geringen Menge Wasser versetzt wird (COOK, *Am. Soc.* **28**, 614); entsteht auch (neben Phenetol), wenn eine Lösung dieses Phenolats in absol. Äther mit wenig Wasser versetzt wird (C., *Am. Soc.* **28**, 614). Pulvrige Masse (T.). F: 134° bis 135° (H., C.; T.). Unter vermindertem Druck unzersetzt flüchtig; Kp_{10}: 190°; Kp_{14}: 205° (T.). D^4: 1,147 (G., Tr.); D_0^{20}: 1,1423 (T.). Fast unlöslich in Alkohol, wenig löslich in Äther, mäßig in Benzol (G., TR.). Wird durch Wasser in Alkohol und Tonerde zersetzt (G., TR.). Zerfällt beim Erhitzen in Al_2O_3, Alkohol, Äther, Aldehyd und Äthylen, etwas Wasserstoff und Methan (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* **41**, 5; TISCHTSCHENKO, *C.* **1900** I, 585). Bei Einw. von CO_2 in Benzol entsteht $Al(O\cdot CO_2\cdot C_2H_5)(O\cdot C_2H_5)_2$. Mit flüssigem SO_2 entsteht $Al(O\cdot SO_2\cdot C_2H_5)_2(O\cdot C_2H_5)$. Äthyljodid, Äthylenbromid und $CHCl_3$ wirken bei 100° nicht ein. Mit Acetaldehyd reagiert Aluminiumäthylat bei Zimmertemp. unter Bildung von Essigsäureäthylester und anderen Produkten (TI., *C.* **1906** II, 1310). Acetylchlorid, sowie Essigsäureanhydrid reagieren unter Bildung von Essigester (TI., *C.* **1900** I, 585). — Verbindung $Al(O\cdot C_2H_5)_3 + AlCl_3$. *B.* Durch Zusetzen von 174 g $AlCl_3$ zu 60 g absol. Alkohol, gelöst in 600 ccm CS_2, und ca. 24-stündiges Kochen der Flüssigkeit (PERRIER, POUGET, *Bl.* [3] **25**, 554; PERRIER, PROST, *C. r.* **140**, 147). Krystalle. Löslich in siedendem CS_2 (PERR., POUG.). Liefert beim Kochen mit Chloral in CS_2 ein Isomeres des Trichloracetons, $C_3H_3OCl_3$ [Trichlorpropenoxyd, $CCl_3\cdot CH\cdot O\cdot CH_2$ (?)] (PERR., PR.). — $Al(O\cdot C_2H_5)_3 + AlI_3$. *B.* Beim Behandeln von (2 g) fein zerschnittenem Aluminiumblech mit (1 g) Jod und (20 ccm) absolutem Alkohol (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* **39**, 3; *J.* **1876**, 329). Zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol in Äthyljodid und Tonerde. Destilliert man die Verbindung im Vakuum, so geht Aluminiumäthylat $Al(O\cdot C_2H_5)_3$ über.

Thalliumäthylat $Tl\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thallium und absolutem Alkohol in Gegenwart von Sauerstoff (LAMY, *A. ch.* [4] **3**, 373). — *Darst.*: KAHLBAUM, ROTH, SIEDLER, *Z. a. Ch.* **29**, 221. — Flüssig. D_4^{20}: 3,522. n_α^{20}: 1,6710 (K., R., S., *Z. a. Ch.* **29**, 231). Wird

durch Wasser zerlegt. Liefert mit Methylalkohol bei 150° die entsprechende Methylverbindung $Tl\cdot O\cdot CH_3$ (L.).

$SnCl_3\cdot O\cdot C_2H_5 + C_2H_6O$. *B.* Durch Mischen von 20 Tln. $SnCl_4$ mit 14 Tln. absol. Alkohol (O. FISCHER, *M.* 5, 427; vgl. ferner die bei der additionellen Verbindung $SnCl_4 + 2C_2H_6O$ [S. 310] zitierten Arbeiten). Glänzende Blättchen. Zersetzt sich beim Schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Liefert, mit Wasser gekocht, Alkohol, aber weder C_2H_5Cl noch Äther. — $SnBr_3\cdot O\cdot C_2H_5 + C_2H_6O$. *B.* Aus Zinntetrabromid und Alkohol (PFEIFFER, *B.* 38, 2470). Farblose Blättchen (aus absol. Alkohol). F: gegen 160° (unter Zers.). Löslich in Äther, unlöslich in Wasser, welches Zinnhydroxyd abscheidet. — Durch Versetzen von absol. Alkohol mit Natrium und $SnCl_4$ erhält man neben NaCl eine Lösung, die nach dem Verdunsten die Verbindung $C_2H_5\cdot O\cdot Sn(OH)_3$ (amorph, unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther) hinterläßt (FISCHER). — Verbindung $SnCl_2(O\cdot C_2H_5)_2 + HCl$. *B.* Durch Eintragen von $SnCl_4$ unter Kühlung in überschüssigen wasserfreien Alkohol und Abdestillieren eines Teiles des Alkohols unter vermindertem Druck, bis die Masse sirupös wird (ROSENHEIM, SCHNABEL, *B.* 38, 2778). Krystalle. Ziemlich luftbeständig, an feuchter Luft zerfließlich.

Bleiäthylat $Pb(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bleiplatten, die über absol. Alkohol aufgehängt sind, werden in Bleiäthylat verwandelt, wenn lange Zeit Ozon (oder zuerst Ozon, später Sauerstoff) durch den Alkohol geleitet wird (F. M. PERKIN, *P. Ch. S.* 24, 179). — Gelbes Pulver.

Ferriäthylat (GRIMAUX, *Bl.* [2] 41, 157) existiert nicht (NICOLARDOT, *C. r.* 140, 857; *A. ch.* [8] 6, 355).

Funktionelle Derivate des Äthylalkohols
(Äther, Peroxyde, Ester, O-Äthylhydroxylamin).

Methyl-äthyl-äther $C_3H_8O = C_2H_5\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Methyljodid mit Äthylalkohol oder von Äthyljodid mit Methylalkohol (BUSSE, KRAUT. *A.* 177, 272; KLINGER, MAASSEN, *A.* 252, 255). Aus CH_3I und $C_2H_5\cdot O\cdot Na$ oder aus C_2H_5I und $CH_3\cdot O\cdot Na$ (WILLIAMSON, *A.* 81, 77). Bei der Einw. von Silberoxyd auf ein äquivalentes Gemenge von Methyljodid und Äthyljodid (WURTZ, *J.* 1856, 563). Entsteht neben $(CH_3)_2O$ und $(C_2H_5)_2O$ beim Erhitzen eines äquivalenten Gemisches aus Methylalkohol und Äthylalkohol mit konz. Schwefelsäure auf 140° (NORTON, PRESCOTT, *Am.* 6, 244). — Kp: 10,8°; D^0: 0,7252 (DOBRINER, *A.* 243, 2). Verbrennungswärme bei konst. Druck: 505,87 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* 52, 343). Kritische Temperatur: NADESCHDIN, Ж. 15 [2] 27. — Zerfällt durch HI in der Kälte fast glatt in Methyljodid und Äthylalkohol (SILVA, *B.* 9, 852). Mit verflüssigten Halogenwasserstoffsäuren entstehen Additionsprodukte (Mc INTOSH, *Am. Soc.* 30, 1104). — $C_3H_8O + HBr$. Weiße Krystalle. F: —30° (Mc INTOSH, *Am. Soc.* 30, 1104). — $C_3H_8O + HI$. Weiße Krystalle. F: 22° (Mc I.).

Diäthyläther (Äther, Äthyläther, Schwefeläther, Äthyloxyd) $C_4H_{10}O = (C_2H_5)_2O$. Der Diäthyläther wurde zuerst von VALERIUS CORDUS [1540] aus Alkohol und Vitriolöl dargestellt („Oleum Vitrioli dulce"). S. A. FROBENIUS beschrieb [1730] den „Spiritus aethereus" genauer. Auf Grund der Entstehung bürgerte sich der Name „Schwefeläther" ein; VALENTIN ROSE (*Scherers Allgemeines Journ. der Chemie* 4, 253) zeigte 1800, daß der Äther keinen Schwefel enthält. SAUSSURE (*Gilberts Annalen der Physik* 29 [1808], 132; *A. ch.* [1] 89, 273; vgl. GAY-LUSSAC, *A. ch.* [1] 95, 311) und besonders DUMAS und BOULLAY (*A. ch.* [2] 36, 294) ermittelten die Zusammensetzung des Äthers. Für weitere geschichtliche Angaben über den Äther und die Erforschung seiner Natur siehe z. B.: KOPP, Geschichte der Chemie, Bd. IV [Braunschweig 1847], S. 299 ff.; ROSCOE-SCHORLEMMER, Lehrbuch der Chemie, Bd. III, 1 [Braunschweig 1884], S. 285 ff.

Bildung. Seit langem bekannt ist die Bildung des Äthers beim Erwärmen von Alkohol mit konzentrierter Schwefelsäure, wobei nach WILLIAMSON (*A. ch.* [3] 40, 98; *A.* 77, 37; 81, 73) die Ätherbildung die Folge der beiden Reaktionen:

$$C_2H_5\cdot OH + H_2SO_4 = C_2H_5\cdot O\cdot SO_2\cdot OH + H_2O,$$
$$C_2H_5\cdot O\cdot SO_2\cdot OH + C_2H_5\cdot OH = (C_2H_5)_2O + H_2SO_4$$

ist. Da die Schwefelsäure immer wieder erzeugt wird und das gebildete Wasser mit dem Äther zugleich abdestilliert, kann man mit einer kleinen Menge Schwefelsäure eine große Menge Alkohol in Äther verwandeln (vgl. unten die Darstellung). Weitere Untersuchungen und Betrachtungen über diesen „kontinuierlichen" (BOULLAY, *Journ. de Pharmacie*, 1, 97)

Ätherbildungsprozeß: NEF, *A.* **298**, 322; **318**, 50; PRUNIER, *C. r.* **124**, 1239; ODDO, *G.* **31** I, 299; VILLIERS, *A. ch.* [7] **29**, 561; KREMANN, *M.* **31**, 276, 671. Durch geeignete Wahl des Mischungsverhältnisses und der Einwirkungsdauer erhielt REYNOSO (*A. ch.* [2] **48**, 435) bei allen Temperaturen von 100—200° und bei allen Konzentrationen der Schwefelsäure bis zu 0,5 % herab Ätherbildung. Nach VILLIERS (*C. r.* **136**, 1452) erfolgt andererseits die Ätherifizierung des Alkohols durch konz. Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temp., allerdings mit sehr geringer Geschwindigkeit; die Grenze der Ätherbildung ist von der Temp. unabhängig. — Phosphorsäure (BOULLAY, *Gilberts Annalen* **44** [1813], 270) und Arsensäure (B., *A. ch.* [1] **78**, 284) vermögen wie Schwefelsäure Alkohol in Äther zu verwandeln. Beim Zufließenlassen von Äthylalkohol zu einem auf 140° erhitzten Gemisch von Äthylalkohol und Methionsäure destilliert kontinuierlich Äther über (SCHRÖTER, SONDAG, *B.* **41**, 1921; D. R. P. 200150; *C.* **1908** II, 551). — Durch Chlorwasserstoff entsteht aus Alkohol bei 100° nur sehr wenig Äther (REYNOSO, *A. ch.* [3] **48**, 390), durch HBr sowie durch HI dagegen reichlich (VILLIERS, *C. r.* **136**, 1551; *A. ch.* [7] **29**, 565). Die Menge des entstehenden Äthers wächst mit der Temp. (V.). — Äther entsteht ferner aus Äthyljodid und alkoholischem Kali oder Natriumalkoholat (WILLIAMSON, *A. ch.* [3] **40**, 98; *A.* **77**, 38; **81**, 77); Literatur über Mechanismus und Geschwindigkeit dieser Reaktion vgl. S. 273. Aus Äthyljodid und Alkohol in Gegenwart von Acetamid-Natrium (TITHERLEY, *Soc.* **79**, 392). Auch schon durch Alkohol allein bei 200° werden Äthylbromid und (weniger vollständig) Äthyljodid in Äther verwandelt (REYNOSO, *A. ch.* [3] **48**, 415). — Äther bildet sich auch beim Erhitzen von Äthylnitrat mit Natriumäthylat (BEILSTEIN, *A.* **112**, 123). — Aus Äthyljodid und Natriumoxyd Na_2O bei 180° (GREENE, *Bl.* [2] **29**, 458). Bei der Einw. von trocknem Silberoxyd auf Äthyljodid (WURTZ, *A. ch.* [3] **46**, 222). Neben anderen Produkten aus Äthylbromid oder Äthyljodid und HgO beim Erhitzen; in geringer Menge schon bei längerer Bestrahlung mit Sonnenlicht (REYNOSO, *A. ch.* [3] **48**, 413). — Beim Erhitzen von Diäthylsulfat mit Alkohol (ERLENMEYER, *A.* **162**, 380), mit Cuprooxyd (RECOURA, *C. r.* **148**, 1108). — Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Äthyljodid oder -bromid mit Wasser (FRANKLAND, *A.* **71**, 207; s. REYNOSO, *A. ch.* [3] **48**, 411; vgl. NEF, *A.* **298**, 322 Anm.). — Durch Einw. von Metallchloriden und -sulfaten auf Alkohol bei höheren Temperaturen. Am besten ätherifizierend wirken $MnCl_2$, $FeCl_2$, $SnCl_2$, $UO_2(SO_4)$ bei 240°, $KCr(SO_4)_2$ bei 200° (REYNOSO, *A. ch.* [2] **48**, 427, 450); weniger vollständig wirken $ZnCl_2$ (MASSON, *A.* **31**, 63; ODDO, *G.* **31** I, 313), $CoCl_2$, $CdCl_2$, $MnSO_4$, $FeSO_4$ und andere Chloride und Sulfate (R.), $SnCl_4$ (KUHLMANN, *A.* **33**, 97, 192), $FeCl_3$ (K.; O.), $CuSO_4$, $SnSO_4$ (O.) usw. Auch bei der Einw. von Borfluorid (DESFOSSES, *A. ch.* [2] **16**, 72) und anderen Verbindungen der Nichtmetalle mit Halogen (s. REYNOSO, *A. ch.* [2] **48**, 427), von Ammoniumchlorid (BERTHELOT, *A.* **83**, 110) und manchen Metallbromiden und -jodiden (R.) auf Alkohol bei höheren Temperaturen wird neben anderen Produkten Äther gebildet. Ähnlich dem Ammoniumchlorid wirken auch die Hydrochloride gewisser Alkaloide ätherifizierend, so das Morphin- und Cinchoninhydrochlorid (REYNOSO, *A. ch.* [3] **48**, 432), die Hydrochloride des Chinolins (VAN HOVE, *C.* **1907** I, 235) und anderer organischer Amine (SWARTS, *C.* **1904** II, 1377; VAN HOVE, *C.* **1909** II, 1414). — Beim Erhitzen von Aluminiumäthylat wird neben anderen Produkten auch Äther gebildet (TISCHTSCHENKO, *C.* **1900** I, 585). — In glatter Reaktion erhält man Äther durch Überleiten von Alkoholdämpfen über gefällte, unterhalb Rotglut getrocknete Tonerde bei 240—260° (SENDERENS, *C. r.* **148**, 228; *Bl.* [4] **5**, 480).

Die *Darstellung* im großen (über Einzelheiten siehe z. B. ULLMANN, Enzyklopädie der techn. Chemie, Bd. II [Berlin-Wien 1915]) erfolgt nach dem von BOULLAY (s. oben) angegebenen Verfahren (vgl. *Gm.* I, 527): Man mengt 9 Tle. konzentrierte Schwefelsäure mit 5 Tln. Alkohol (von 90 %), erhitzt zum Sieden und läßt langsam Alkohol nachfließen, wobei die Temperatur der Mischung zwischen 130° und 140° gehalten wird, damit Verluste infolge der bei höherer Temp. eintretenden Bildung von Äthylen vermieden werden. Die größte Ausbeute an Äther wird nach NORTON, PRESCOTT (*Am.* **6**, 243; vgl. dazu PETER, *B.* **32**, 1418) erhalten, wenn das Gemenge von Schwefelsäure und Alkohol auf 140—145° erhitzt wird. Oberhalb dieser Temperatur nimmt die Ausbeute ab; bei 160° entweicht sehr viel SO_2. Die Ausbeute bei der Darst. mittels H_2SO_4 wird durch Zusatz von etwas $FeCl_3$ oder $SnSO_4$ ein wenig verbessert (ODDO, *G.* **31** I, 316). — Auch die Bildung des Äthers durch Auftropfen von Alkohol auf Benzolsulfonsäure bei 134—135° (KRAFFT, *B.* **26**, 2831) ist zur technischen Gewinnung vorgeschlagen worden (KRAFFT, ROOS, D. R. P. 69115; *Frdl.* III, 11); über den zeitlichen Verlauf dieser Reaktion vgl. die S. 273 angegebenen Abhandlungen.

Neben der Bildung des Äthers aus Alkohol und Schwefelsäure nach obenstehenden Gleichungen (s. S. 314), die theoretisch mit einer bestimmten Menge Säure unbegrenzt lange fortgesetzt werden könnte, laufen in gewissem Umfange andere Reaktionen einher, die dem Prozeß ein Ende setzen. Die hierbei auftretenden Nebenprodukte sind vor allem Äthylen, Schwefeldioxyd (vgl. KLAR, *Ch. I.* **21**, 299), Sulfonsäuren [Äthansulfonsäure und

Isäthionsäure (?)] (PRUNIER, *C. r.* **124**, 1028) und sogenanntes „Weinöl". HARTWIG (*J. pr.* [2] **23**, 449) untersuchte ein bei der Darstellung von Äther im großen sich in der Schwefelsäure als Öl ansammelndes „Technisches Weinöl" vom spez. Gew. 0,9 und Siedep. 150—300°. Es bestand aus Äthern, Ketonen und Kohlenwasserstoffen; die Hauptmenge siedete bei 150—170° und enthielt Äthylamyläther, Diamylen, Äthylamylketone und Methylhexylketon. — Andere Produkte, die außer Äther bei der Darst. aus Alkohol und Schwefelsäure beobachtet wurden, sind früher wiederholt untersucht und unter den Namen „Schweres" und „Leichtes Weinöl" beschrieben worden. Literaturzusammenstellung: HARTWIG, *J. pr.* [2] **23**, 449. Das erstere scheint aus Diäthylsulfat (CLAESSON, *J. pr.* [2] **19**, 259) und Alkylenen (SERULLAS, *A. ch.* [2] **39**, 152; *Berzel. Jahresber.* **9**, 252; BERTHELOT, *J.* **1867**, 350; **1869**, 330) zu bestehen.

Reinigung. Der rohe, bei der Darst. kontinuierlich abdestillierende Äther ist noch durch Wasser, Alkohol, Schwefeldioxyd und evtl. geringe Mengen „Weinöl" verunreinigt. Das Schwefeldioxyd wird durch Kalkmilch oder Sodalösung, das Weinöl durch Filtration über Holzkohle beseitigt, die Hauptmenge des Alkohols und Wassers durch Rektifikation abgetrennt. Daran schließt sich Trocknung mit Chlorcalcium und Fraktionierung. Um Wasser und Alkohol zu entfernen, soll man Rohäther mit 30—50%iger Schwefelsäure schütteln (TIMPE, D. R. P. 124230; *C.* **1901** II, 961). Zur Befreiung von Alkohol ist auch Hindurchleiten der Dämpfe durch Schwefelsäure oder Äthylschwefelsäure vorgeschlagen worden (FRITZSCHE, D. R. P. 88051; *B.* **29**, Ref. 748). — Weitere Reinigung käuflichen Äthers für physikalische und chemische Untersuchungen, Kritik der hierfür üblichen Verfahren: WADE, FINNEMORE, *Soc.* **95**, 1844. (Über den Nachweis von Verunreinigungen im Äther s. S. 321.) Im Äther noch gelöstes Wasser (und Alkohol) entfernt man durch wiederholtes Schütteln und Stehenlassen mit Chlorcalciumlösung, Stehenlassen über Natrium [nach LASSAR-COHN (*A.* **284**, 229) besser über einer Legierung von 2 Tln. Kalium und 1 Tl. Natrium] und Abdestillieren vom Natrium oder über P_2O_5. Statt den Äther mit Chlorcalciumlösung zu schütteln, läßt ihn R. FRITSCH (*Ch. Z.* **33**, 759) in einem kontinuierlich wirkenden Apparat verdampfen und den Dampf durch $CaCl_2$-Lösung strömen. Reinigung des käuflichen Äthers durch Destillation bei 40—50° über 5—10 Volumprozent Paraffinum liquidum: EKENBERG, *Ch. Z.* **18**, 1240; *Fr.* **36**, 245; der so erhaltene Äther enthält nur noch Spuren von Wasser und Alkohol. Geringe Mengen Alkohol hält der Äther aber hartnäckig zurück. Um sie dem Äther zu entziehen, rät LIEBEN (*A. Spl.* **7**, 218), 20—30 mal mit immer erneuten kleinen Mengen Wasser zu schütteln; danach soll man 2 Tage mit $CaCl_2$ digerieren, mit P_2O_5 rektifizieren und fraktionieren (WADE, FINNEMORE); der Zutritt der Luftfeuchtigkeit ist durch Chlorcalciumröhren zu verhindern (LIEBEN, *A.* **165**, 135). Auch kann man den Alkohol durch Stehenlassen des Äthers mit gesättigter Kaliumdichromatlösung (300 g $K_2Cr_2O_7$ auf 1 l Äther) und Schwefelsäure oxydieren, gebildeten Aldehyd durch Kochen mit Kalilauge zerstören und rektifizieren (E. KOPP, s. LIEBEN, *A. Spl.* **7**, 222; vgl. dazu LASSAR-COHN, *A.* **284**, 230).

Reiner Äther läßt sich nicht längere Zeit unzersetzt aufbewahren. Die Einw. der Luftfeuchtigkeit läßt mit der Zeit etwas Alkohol entstehen (LIEBEN, *A. Spl.* **7**, **224**; *A.* **165**, 134). Am Lichte in Gegenwart von Sauerstoff wird Wasserstoffsuperoxyd (POLECK, THÜMMEL, *B.* **22**, 2876; DUNSTAN, DYMOND, *Soc.* **57**, 988; RICHARDSON, *Soc.* **59**, 51) gebildet, während der Äther zu Aldehyd und Essigsäure oxydiert wird (RICHARDSON, FORTEY, *Soc.* **69**, 1352). Das Handelspräparat ist daher gewöhnlich aldehydhaltig; man befreit es (vgl. LASSAR-COHN, *A.* **284**, 227) von Aldehyd durch Schütteln mit alkalischer Permanganatlösung (FRANÇOIS, *C.* **1897** II, 144) oder gepulvertem $KMnO_4$ und Kaliumhydroxyd (FIERZ, vgl. WADE, FINNEMORE, *Soc.* **95**, 1846). Etwaiger Säuregehalt käuflichen Äthers ist durch folgeweises Schütteln mit Alkalilösung und Wasser zu beseitigen; der größte Teil des aufgenommenen Wassers läßt sich durch Ausfrieren entfernen (MYLIUS, *Z. a. Ch.* **55**, 235). Neben Aldehyd und Essigsäure finden sich infolge gleichzeitiger Hydrolyse Alkohol und Äthylacetat (BERTHELOT, *C. r.* **129**, 627). Ein ständiger Begleiter des Äthers ist der Vinylalkohol (s. Syst. No. 77), der in reinem Äther beim Schütteln mit Wasserstoffsuperoxyd oder Durchleiten ozonhaltiger Luft (vgl. MATIGNON, *C. r.* **138**, 83) gebildet wird, aber neben Wasserstoffsuperoxyd auch schon unter dem Einfluß von Licht und Luft entsteht (POLECK, THÜMMEL, *B.* **22**, 2863). Zur Reinigung schüttelt man daher mit SO_2-Lösung, um das Wasserstoffsuperoxyd zu zerstören; dann schüttelt man mit Kalkmilch, entwässert und destilliert mit Phenylhydrazin, wobei der Vinylalkohol als Acetaldehyd-Phenylhydrazon zurückbleibt (P., TH.). Der Vinylalkohol kann auch entfernt werden durch Einw. von Brom und Kaliumhydroxyd sowie durch wiederholtes Schütteln mit Wasser oder mit einem Gemisch von 4.5 Vol. gesättigter $KHCO_3$-Lösung und 1 Vol. gesättigter $HgCl_2$-Lösung (P., TH.). Nach NEF (*A.* **298**, 326) ist die von P., TH. als Vinylalkohol betrachtete Verunreinigung Divinyläther $(CH_2:CH)_2O$. Anscheinend enthält jeder Äther nach längerem Aufbewahren geringe Mengen von Peroxyden; daher wurden an unreinem Äther kräftige Oxydationswirkungen beobachtet (DITZ, *Ch. Z.* **25**,

111; **29**, 705; *B.* **38**, 1409; Rossolimo, *B.* **38**, 774). S. auch weiter unten die Einw. von Ozon. Mit dem Gehalt an Peroxyden stehen vielleicht auch Explosionen im Zusammenhang, die beim Abdampfen von Äther bezw. von ätherischen Extrakten auftraten (vgl. König, *L. V. St.* **37**, 1; Cleve, *P. Ch. S.* 7, 15; Schär, *C.* **1887**, 1100; v. Neander, *Ch. Z.* **26**, 336; vgl. dazu: Kleemann, *Ch. Z.* **26**, 385; Hertkorn, *Ch. Z.* **26**, 407). Um Äther von oxydierenden Verunreinigungen zu befreien, schüttelt man ihn mit Quecksilber, dessen Oberfläche dabei geschwärzt wird (Ramsay, *Ph. Ch.* **14**, 487); nach Garbarini (*C.* **1909** II, 1126) soll man ihn mit einem innigen Gemisch äquimolarer Mengen Eisenvitriol und Calciumoxyd schütteln.

Eigenschaften (Eigenschaften von Gemischen des Äthers sind unter der Rubrik Äther als Lösungsmittel und in Lösung (s. u.) abgehandelt). Der Diäthyläther ist eine sehr bewegliche, leicht entzündliche, farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Sein Dampf ist sehr schwer und fließt noch leichter als Kohlensäuregas an den Wänden der Gefäße herunter.

Erstarrung und Schmelzpunkt. Reiner Äther erstarrt bei —129° krystallinisch und schmilzt bei —117,4° (Olszewski, *M.* **5**, 128), —117,6° (Archibald, Mc Intosh, *Am. Soc.* **26**, 306; Guttmann, *Am. Soc.* **29**, 347), —113,1° (Ladenburg, Krügel, *B.* **33**, 638; vgl. *B.* **32**, 1821).

Siedepunkt. Ältere Angaben: Regnault, *J.* **1863**, 70; Schiff, *A.* **220**, 332. Kp_{760}: 34,6° (Richardson, *Soc.* **59**, 51), 34,3° (Loomis, *Ph. Ch.* **32**, 601), 34,38° (Schtschukarew, *Ph. Ch.* **55**, 100). 34,49° (Wade, Finnemore, *Soc.* **95**, 1842; daselbst Kritik älterer Angaben). Kleine Mengen von Wasser setzen den Siedepunkt des Äthers unter Bildung eines bestimmten binären Gemisches herab, kleine Mengen von Alkohol erhöhen ihn ohne Bildung eines bestimmten binären Gemisches. Das binäre Gemisch mit Wasser siedet um 0,35° niedriger als reiner Äther (Wade, Finnemore, *Soc.* **95**, 1854).

Spezifisches Gewicht. D_{15}^{15}: 0,71994 (W., F., *Soc.* **95**, 1842; daselbst Kritik älterer Angaben). (Angaben, die nicht auf Wasser von 4° bezogen sind, vgl. z. B. auch Perkin, *J. pr.* [2] **31**, 513; Tolloczko, *Ph. Ch.* **20**, 404; Linebarger, *Am.* **18**, 438). D_4^0: 0,73128; D_4^{15}: 0,71908; D_4^{25}: 0,70788 (E. R., E. H. und C. F. Squibb, *Chem. N.* **51**, 66, 76; *J.* **1885**, 1162; vgl. dazu Buchan, *Chem. N.* **51**, 94; Allen. *Chem. N.* **51**, 105). D_4^{15}: 0,7197 (Buchan, *Chem. N.* **51**, 94); 0,7193 (Loomis, *Ph. Ch.* **32**, 601). $D_4^{17,1}$: 0,7183 (Brühl, *B.* **30**, 158). $D_4^{34,6}$: 0,6950 (R. Schiff, *A.* **220**, 332). Dichteänderung bis zur kritischen Temperatur: Eversheim, *Ann. d. Physik* [4] **8**, 562. Dichten bei 200° und 300°: Schtschukarew, *Ph. Ch.* **55**, 100; vgl. Sch., Tschuprawa, *Ph. Ch.* **55**, 126. Ausdehnung: Pierre, *A. ch.* [3] **15**, 325; Kopp, *Ann. d. Physik* **72**, 228; Oudemans, *R.* **4**, 274; Tammann, Hirschberg, *Ph. Ch.* **13**, 543; Bein, *C.* **1908** II, 1994; Walden, *Ph. Ch.* **65**, 151. Ausdehnungskoeffizient bei verschiedenem Druck: Grimaldi, *G.* **15**, 517; **17**, 24; Amagat, *Ph. Ch.* **2**, 246. — Über das spezifische Gewicht käuflichen Äthers vgl. Bannow in Meyer-Jacobson, Lehrbuch d. organ. Chemie, 2. Aufl. Bd. I, 1 [Leipzig 1907] S. 293 Anm. 1; s. auch Klar, *Ch. I.* **19**, 141.

Äther als Lösungsmittel und in Mischung. Äther löst viele organische Stoffe, z. B. Fette, Harze, Alkaloide, ätherische Öle; mit Alkohol ist er in jedem Verhältnis mischbar. Auch manche anorganische Verbindungen sind in Äther löslich, z. B. Schwefel, Phosphor, Brom, Jod, Chromsäure, Ferrichlorid, Stannochlorid, die Quecksilberhalogenide usw. (vgl. z. B. Gmelins Handbook of Chemistry, Vol. VIII [London 1853], S. 189 ff.). — Ältere Angaben über gegenseitige Löslichkeit von Äther und Wasser: Schiff, *A.* **111**, 374; Draper *J.* **1877**, 76; vgl. ferner: Moore, Roaf, *C.* **1906** I, 381; Napier, *Bl.* [2] **29**, 122. 1 g Wasser löst bei 0° 0,12465 und bei 20° 0,07487 g Äther; 1 g Äther löst bei 10° 0,02702 g und bei 20° 0,0272 g Wasser (Schuncke, *Ph. Ch.* **14**, 334). 100 Gewichtsteile Wasser lösen bei 16° 7,514 Gewichtsteile absoluten Äther (Tolloczko, *B.* **28**, 808; *Ph. Ch.* **20**, 404). 1000 ccm Äther lösen 29,3 ccm Wasser, 1000 ccm Wasser nehmen 81,1 ccm Äther bei 22° auf (Herz, *B.* **31**, 2671). Löslichkeit von Wasser in Äther (1,20 g bis 1,27 g in 100 g bei 20°) und von Äther in Wasser (6,42—6,69 g in 100 g bei 19°) bei wechselnden Temperaturen: Klobbie, *Ph. Ch.* **24**, 615. Löslichkeit von Wasser in Äther: 1,3 g in 100 g bei 15—20°; 0,9 g in 100 g bei 10° (Wade, Finnemore, *Soc.* **95**, 1849). Über Bildung eines binären Gemisches mit Wasser von konstantem Siedepunkt s. o. unter Siedepunkt. Die Gegenwart von Alkohol im Äther erhöht dessen Lösungsvermögen für Wasser (W., F.); Beeinflussung der Wasserlöslichkeit durch andere Verbindungen: Fühner, *B.* **42**, 887. — Mit Alkohol ist Äther in jedem Verhältnis mischbar. — Äther löst sich in konzentrierter Schwefelsäure und kann aus der Lösung durch direkte Behandlung mit Eis wieder abgeschieden werden (Riedel, D. R. P. 52982, *Frdl.* II, 551). Löslichkeit des Äthers in konzentrierter Salzsäure: Draper, *J.* **1877**, 76; Napier, *Bl.* [2] **29**, 122; Schuncke, *Ph. Ch.* **14**, 331; über die chemischen Vorgänge in diesem System vgl. Jüttner, *Ph. Ch.* **38**, 56. — Auch von Paraffin wird Äther aufgenommen (Verwendung des Paraffins in Ex-

siccatoren für Verdunstung äther. Lösungen) (C. LIEBERMANN, *B.* **12**, 1294). Löslichkeit von gelbem Phosphor in Äther (1,005 g in 100 g bei 18°) bei Temperaturen von 0° bis 35°: CHRISTOMANOS, *Z. a. Ch.* **45**, 136. — Dichten von Mischungen aus Äther und Alkohol: SQUIBB, *Fr.* **26**, 96; aus Äther, Alkohol und Wasser: BUSNIKOW, Ж. **33**, 128; *C.* **1901** I, 1191. Dichten von Äther-Chloroform-Gemischen: KATZ, *P. C. H.* **44**, 798. Ausdehnung von Lösungen in Äther: TAMMANN, HIRSCHBERG, *Ph. Ch.* **13**, 543, von Gemischen des Äthers mit Alkohol: BEIN, *C.* **1908** II, 1994. Spezifische Volume und kritische Temperaturen von Äther-Methylalkohol-Gemischen: CENTNERSZWER, ZOPPI, *Ph. Ch.* **54**, 693. Kritische Temperaturen von Lösungen verschiedener Körper in Äthyläther: CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* **61**, 359; **69**, 81. Viscosität der Mischungen mit Benzol, Toluol: *C.* **1906** II, 1813. Beim Mischen mit Chloroform und Bromoform findet eine bedeutende Temperaturerhöhung statt (BUSSY, BUIGNET, *Journ. de Pharm. et de Chim.* [3] **46**, 404; vgl. ROSENTHALER, *Ar.* **244**, 24, 239; *P. C. H.* **48**, 557). Wärmetönung beim Lösen in organischen Flüssigkeiten: TIMOFEJEW, *C.* **1905** II, 430. — Kryoskopisches Verhalten in absoluter Schwefelsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **61**, 284; **65**, 48.

Molekulare Siedepunktserhöhung: 21,6 (BECKMANN, FUCHS, GERNHARDT, *Ph. Ch.* **18**, 512).

Optisches Verhalten. — Brechungsvermögen: LORENZ, *Ann. d. Physik* [N. F.] **11**, 70; OUDEMANS, *R.* **4**, 279; KANONNIKOW, *J. pr.* [2] **31**, 361; BARBIER, ROUX, *Bl.* [3] **4**, 9. n_D^{20}: 1,3538 (JAHN, *Ann. d. Physik* [N. F.] **43**, 301). n_D^{15}: 1,35424 (BRÜHL, *B.* **30**, 158). n_α^{20}: 1,35112; n_β^{20}: 1,35720; n_γ^{20}: 1,36071 (LANDOLT, *Ann. d. Physik* **122**, 557). Brechungsindex in der Nähe des kritischen Punktes: GALITZIN, WILIP, *Bull. Acad. St. Pétersbourg* [5] **11**, 117; *C.* **1900** I, 901. — Absorptionsspektrum: SPRING, *R.* **16**, 1. Absorption von ultraroten Strahlen in Ätherdampf: v. BABO, *Ann. d. Physik* [4] **29**, 786.

Dampfspannung: REGNAULT, *Mémoires de l'Academie des Sciences* (Paris) **26** [1862], 339; vgl. *J.* **1863**, 70; RAMSAY, YOUNG, *Transact. Royal Soc. A* **178**, 57, zitiert nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-Chemische Tabellen, 4. Aufl. [Berlin 1912], S. 385. Bei —20°: 68,9 mm (R.), 62,99 mm (R., Y.); bei 0°: 184,39 mm (R.), 184,9 mm (R., Y.); bei +10°: 286,83 mm (R.), 291,78 mm (R., Y.); bei 20°: 432,78 mm (R.), 442,36 mm (R., Y.); bei 30°: 634,8 mm (R.), 647,92 mm (R., Y.); bei 50°: 1264,83 mm (R.), 1276,11 mm (R., Y.); bei 100°: 4953,3 mm (R.), 4859,01 mm (R., Y.); bei 190°: 25355,1 mm (R., Y.). Dampfdruck bei adiabatischer Ausdehnung: GARDNER, *C.* **1905** I, 1294.

Kompressibilität: BOGUSKI, *Ph. Ch.* **2**, 123; RÖNTGEN, *Ann. d. Physik* [N. F.] **44**, 1; AMAGAT, *A. ch.* [6] **29**, 68, 505; GILBAULT, *Ph. Ch.* **24**, 385. — Kapillaritätskonstante: BRUNNER, *Ann. d. Physik* **70**, 481; R. SCHIFF, *A.* **223**, 74; JÄGER, *Sitzungsber. d. mathem.-naturw. Klasse d. Akad. d. Wiss.* (Wien) **101** IIa, 158; RAMSAY, SHIELDS, *Ph. Ch.* **12**, 433. — Oberflächenspannung, Binnendruck: I. TRAUBE, *B.* **42**, 2186; WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 388; vgl. I. TRAUBE, *Ann. d. Physik* [4] **22**, 540; *Ph. Ch.* **68**, 293. — Viscosität: WIJKANDER, *Ann. d. Physik, Beiblätter* **3**, 8; PŘIBRAM, HANDL, *Sitzungsber. d. mathem.-naturw. Klasse d. Akad. d. Wiss.* (Wien) **80** II, 17; KÖNIG, *Ann. d. Physik* [N. F.] **25**, 620; **32**, 193; THORPE, RODGER, *Transact. Royal Soc. A* **185**, 518; HEYDWEILLER, *Ann. d. Physik* [N. F.] **59**, 193; GETMAN, *C.* **1906** II, 1813.

Thermische Eigenschaften. — Verdampfungswärme: BRIX, *Ann. d. Physik* **55**, 341; FAVRE, SILBERMANN, *C. r.* **23**, 413; *A. ch.* [3] **37**, 468; ANDREWS, *Soc.* **1** [1849], **35**; *Ann. d. Physik* **75**, 511; REGNAULT, *Mémoires de l'Acad. des Sciences* (Paris) **26**, 820; WINKELMANN, *Ann. d. Physik* [N. F.] **9**, 208, 358; RAMSAY, YOUNG, *Transact. Royal Soc. A* **178**, 57, 313; WIRTZ, *Ann. d. Physik* [N. F.] **40**, 446; SCHTSCHUKAREW, *Ph. Ch.* **55**, 100; vgl. SCHTSCHUKAREW, TSCHUPROWA, *Ph. Ch.* **55**, 126. — Molekulare Verbrennungswärme (dampfförmig) bei konst. Druck: 659,60 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 343), 660,175 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **35**, 140). — Spezifische Wärme: NADESCHDIN, *J.* **1885**, 131; SUTHERLAND, *Philosophical Magazine* [5] **26**, 298; FORCH, *Ann. d. Physik* [4] **12**, 202. Spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen: BATTELLI, *R. A. L.* [5] **16** I, 250; *C.* **1908** II, 1488; bei hohen Temperaturen und Drucken: DE HEEN, *Bull. de l'Acad. Roy. de Belgique* [3] **27**, 232; in der Nähe der kritischen Temperatur: DE HEEN, *Bull. de l'Acad. Roy. de Belgique* [3] **15**, 522. Spezifische Wärme des Dampfes (bei konstantem Druck): REGNAULT, *Mémoires de l'Acad. des Sciences* (Paris) **26**, 1; E. WIEDEMANN, *Ann. d. Physik* [N. F.] **2**, 211. Vgl. auch SCHTSCHUKAREW, *Ph. Ch.* **55**, 100, 126. — Verhältnis der spezifischen Wärmen (c_p/c_v). Schallgeschwindigkeit im Dampfe: MASSON, *C. r.* **44**, 464; CAZIN, *A. ch.* [3] **66**, 206; MÜLLER, *Ann. d. Physik* [N. F.] **18**, 114; BEYME, *Ann. d. Physik, Beiblätter* **9**, 505; NEYRENEUF, *A. ch.* [6] **9**, 552; JÄGER, *Ann. d. Physik* [N. F.] **36**, 165; LOW, *Ann. d. Physik* [N. F.] **52**, 640; *Philosoph. Mag.* [5] **38**, 261; STEVENS, *Ann. d. Physik* [4] **7**. 320; LECHNER, *Sitzungsber. d. mathem.-naturw. Klasse d. Akad. d. Wiss.* (Wien) **118** [2 A], 1035. Schallgeschwindigkeit und adiabatische Elastizität im gasförmigen und flüssigen Äther bei wechselnden Temperaturen und Drucken: PERMAN, RAMSAY, ROSE-INNES, *Ph. Ch.* **23**, 385. — Wärmeleitvermögen: H. F. WEBER, *Ann. d. Physik* [N. F.] **10**, 313, 472; *Sitzungsber*

d. Akad. d. Wiss. (Berlin) **1885**, 809; GRÄTZ, *Ann. d. Physik* [N. F.] **25**, 352. Wärmeleitfähigkeit des Dampfes: PAULI, *Ann. d. Physik* [4] **23**, 907. — Kritische Temp.: CAGNIARD DE LA TOUR, *A. ch.* [2] **21**, 127, 178; DRION, *A. ch.* [3] **56**, 221; AVENARIUS, *Ann. d. Physik* **151**, 215; LADENBURG, *B.* **11**, 818; SAJOTSCHEWSKY, *Ann. d. Physik, Beiblätter* **3**, 741; STRAUSS, Ж. **12**, 207; *Ann. d. Physik, Beiblätter* **6**, 282; RAMSAY, *Proceed. Royal Soc. London* **31**, 194; I. TRAUBE, *J. pr.* [2] **31**, 518; RAMSAY, YOUNG, *J.* **1886**, 203; GALITZIN, *Ann. d. Physik* [N. F.] **41**, 620; SCHMIDT, *A.* **266**, 266; BATTELLI, *A. ch.* [6] **25**, 38; DE VRIES, *Ann. d. Physik, Beiblätter* **19**, 548; v. HIRSCH, *Ann. d. Physik* [4] **1**, 655; GALITZIN, WILIP, *Bull. Acad. St. Pétersbourg* [5] **11**, 117; *C.* **1900** I, 901. CENTNERSZWER (*Ph. Ch.* **49**, 206) fand K. T. = 194,4°; CENTNERSZWER, PAKALNEET (*Ph. Ch.* **55**, 303) K. T. = 194,3°; TRAVERS, USHER, *C.* **1907** I, 4; *Ph. Ch.* **57**, 374: K. T. = 193,6°. Kritischer Druck: C. D. L. T.; SAJ.; R.; R., Y. (35,61 Atm.); B.; G., W.; C., P. (36,2 Atm.). Kritische Temperaturen von Lösungen in Äthyläther und Gemischen s. S. 318 bei „Äther als Lösungsmittel und in Mischung", ferner LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-chem. Tabellen, 4. Aufl. [Berlin 1912], S. 448.

Magnetische und elektrische Eigenschaften. — Magnetische Suszeptibilität: QUINCKE, *Ann. d. Physik* [N. F.] **24**, 347; HENRICHSEN, *Ann. d. Physik* [N. F.] **34**, 180; DU BOIS, *Ann. d. Physik* [N. F.] **35**, 137; KÖNIGSBERGER, *Ann. d. Physik* [N. F.] **66**, 698; MESLIN, *C. r.* **140**, 237; *A. ch.* [8] 7, 145; PASCAL, *Bl.* [4] **5**. 1113. — Dielektrizitätskonstante: RATZ, *Ph. Ch.* **19**, 94; DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 308; ABEGG, *Ann. d. Physik* [N. F.] **60**, 56; DEWAR, FLEMING, *C.* **1897** II, 564; **1898** I, 546; COOLIDGE, *Ann. d. Physik* **69**, 125; TURNER, *Ph. Ch.* **35**, 415; EVERSHEIM, *Ann. d. Physik* [4] **8**, 62; TANGL, *Ann. d. Physik* [4] **10**, 761; KAHLENBERG, ANTHONY, *C.* **1906** II, 1818; MERCZYNG, *C. r.* **149**, 981. Dielektrizitätskonstante des Dampfes: KLEMENČIČ, *J.* **1885**, 226; LEBEDEW, *Ann. d. Physik* [N. F.] **44**, 288; BÄDEKER, s. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-chem. Tabellen, 4. Aufl. [Berlin 1912], S. 1222. — Elektrokapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 321. — Elektrische Leitfähigkeit von reinem Äther. Dissoziationskonstante k: $1{,}55 \cdot 10^{-38}$ (SCHRÖDER, *Ann. d. Physik* [4] **29**, 146). Elektrische Leitfähigkeit in absoluter Schwefelsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **61**, 299. Leitfähigkeit in flüssigen Halogenwasserstoffen: STEELE, MC INTOSH, ARCHIBALD, *Ph. Ch.* **55**, 156. Überführungszahl in flüssiger Bromwasserstoffsäure: STEELE, *C.* **1905** I, 654. Leitfähigkeit der Lösungen von Brom in Äther und von Äther in Brom: PLOTNIKOW, *Ph. Ch.* **57**, 502. — Ionisation des Dampfes durch Radiumstrahlen: LABY, *C.* **1907** II, 127. Ionisation des Dampfes durch sek. γ-Strahlen: KLEEMAN, *C.* **1909** II, 1195.

Chemisches Verhalten. Über spontane Veränderungen beim Aufbewahren s. S. 316 unter Reinigung.

Zers. durch Wärme und Elektrizität. Äther wird durch Temperaturerhöhung nicht leicht zersetzt; in mit Bimsstein gefüllten Röhren zerfällt er merklich erst oberhalb 500° (NEF, *A.* **318**, 199). Beim Durchleiten von Ätherdampf durch glühende Röhren entstehen Aldehyd, Äthylen, Methan, Wasserstoff, Wasser (LIEBIG, *A.* **14**, 134, 147; REISET, MILLON, *A. ch.* [3] **8**, 290). Bei starker Rotglut entsteht auch Acetylen (BERTHELOT, *A.* **116**, 117). TISCHTSCHENKO (Ж. **31**, 784; *C.* **1900** I, 586) beobachtete als Produkte der Zers. bei hoher Temp. hauptsächlich Aldehyd und Grenzkohlenwasserstoffe; daneben entstehen ungesättigte Kohlenwasserstoffe, CO, H_2 und in geringer Menge Formaldehyd. Äther zersetzt sich über gefällter, unterhalb Rotglut entwässerter Tonerde bei etwa 300° glatt in Wasser und Äthylen (SENDERENS, *C. r.* **146**, 1212; *Bl.* [4] **3**, 824). Zersetzung bei hohen Temperaturen und Drucken in Gegenwart von Eisen und von Tonerde: IPATJEW, *B.* **37**, 2994; *C.* **1904** II, 1021. Zerfällt beim Glühen mit Zinkstaub in Äthylen und Wasser (resp. Wasserstoff); ferner entstehen kleine Mengen Kohlenoxyd und Methan (JAHN, *M.* **1**, 675), Äthan und Acetaldehyd (NEF, *A.* **318**, 199). — Beim Durchleiten von Induktionsfunken durch Ätherdampf von 250—300° werden CO, H_2, CH_4, C_2H_4 und C_2H_2 gebildet (KLOBUKOW, *J. pr.* [2] **34**, 126). — Einwirkung der stillen elektrischen Entladung: LOSANITSCH, *B.* **42**, 4396, in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 624.

Oxydation. Äther brennt mit weißlicher, nicht sehr stark leuchtender Flamme. Grenze der Brennbarkeit in einem abgeschlossenen Luftvolum: PELET, JOMINI, *Bl.* [3] **27**, 1210. — Mit Luft bildet er sehr explosive Gemenge. Die untere Entflammungsgrenze eines Äther-Luftgemisches liegt bei 58—59 mg, die obere bei rund 200 mg Äther pro 1 Luft; das Maximum der Heftigkeit der Explosion liegt bei 120—150 mg Äther pro 1 Luft (MEUNIER, *C. r.* **144**, 796, 1107; vgl. BOUDOUARD, LE CHATELIER, *C. r.* **126**, 1510). Bei mehrtägigem Erhitzen mit Sauerstoff auf 60—70° entsteht auch im Dunkeln Wasserstoffsuperoxyd (RICHARDSON, *Soc.* **59**, 56). In Gegenwart von schwach erhitztem Platin und an der Oberfläche anderer Körper erfährt mit Luft gemischter Ätherdampf eine langsame Verbrennung (s. *Gm.* I, 533), die von mattblauen Flammenerscheinungen begleitet ist. Dabei entsteht neben CO_2 und H_2O die sog. Lampensäure. Sie ist ein Gemisch von verschiedenen Stoffen; Ameisensäure, Essigsäure, Formaldehyd, Acetaldehyd sind in

ihr enthalten, ferner das Diformalperoxydhydrat (s. Syst. No. 75) (LEGLER, *A.* **217**, 382; *B.* **18**, 3343; NEF, *A.* **298**, 292, 328). Oxydation zu Acetaldehyd und Formaldehyd durch Luftsauerstoff in Gegenwart von Kontaktkörpern: ORLOW, *C.* **1908** II, 1500. Formaldehyd entsteht auch bei der Oxydation von Äther durch heißes Kupferoxyd (ATKINSON, DURAND, vgl. *Z. Ang.* **20**, 79). — Die Einw. von Ozon (vgl. auch HOUZEAU, *B.* **5**, 727, sowie S. 316—317 unter Reinigung) führt zu einem im Vakuum destillierbaren, sehr sauerstoffreichen, höchst explosiven Produkt (BERTHELOT, *C. r.* **92**, 895; vgl. NEF, *A.* **298**, 290) von wechselnder Zusammensetzung (HARRIES, *A.* **343**, 313, 327, 375), dem „Äthylperoxyd" [farbloser Sirup; mischt sich mit Wasser unter Zers. und Bildung von H_2O_2 (B.); beim Aufkochen mit Wasser wird reichlich Acetaldehyd und H_2O_2 erhalten (H.)]. — Durch Chromsäuremischung wird Äther je nach den Bedingungen zu Acetaldehyd oder Essigsäure bezw. Essigsäureäthylester oxydiert (GRABOWSKY, *B.* **8**, 988). Läßt man reinen Äther zu trockner Chromsäure tropfen, so findet sich unter den abdestillierenden Oxydationsprodukten Vinylalkohol (POLECK, THÜMMEL, *B.* **22**, 2876; vgl. jedoch NEF, *A.* **298**, 327). Bei der Oxydation mit überschüssiger n-$KMnO_4$-Lösung entstehen bei Gegenwart von überschüssiger Kalilauge neben Essigsäure, die das Hauptprodukt bildet, CO_2 und Oxalsäure in mit der Konzentration der Lauge steigender Menge (DENIS, *Am.* **38**, 571). Einw. von $FeCl_3$ im Sonnenlicht: BENRATH, *J. pr.* [2] **72**, 225. Über Einw. anderer Oxydationsmittel vgl. *Gm.* I, 539.

Einw. der Halogene. Chlor wirkt sehr heftig auf Äther ein (LIEBIG, *A.* **1**, 230; MALAGUTI, *A.* **32**, 17); man muß mit Eis kühlen, um Entzündung zu vermeiden. Beim Arbeiten im Dunkeln verdrängt das Chlor den Wasserstoff nur in einer Äthylgruppe, und zwar in folgender Reihe: CHHH·CHH·O·C_2H_5 (LIEBEN, *A.* **111**, 121; **146**, 180; ABELJANZ,
2 3 4 1 5
A. **164**, 197; JACOBSEN, *B.* **4**, 215; ODDO, MAMELI, *G.* **33** II, 374). Setzt man die Einw. des Chlors auf Äther bei 90° fort, so entstehen Tetra- und Pentachloräther. Hier hört die Wirkung des Chlors im Dunkeln auf, und nur beim Arbeiten im Sonnenlicht gelingt es, sämtlichen Wasserstoff zu verdrängen (MALAGUTI, *A. ch.* [3] **16**, 4). — Bildet mit Brom bei Abwesenheit von Wasser additionelle Verbindungen (s. S. 321—322); in Gegenwart von Wasser unter dem Einfluß des Lichtes entsteht Monobromacetaldehyd (MANGUIN, *C. r.* **147**, 747). Beim Kochen mit Brom in Gegenwart von Schwefel entstehen Dibromacetaldehyd und C_2H_5Br (GENVRESSE, *Bl.* [3] **11**, 888).

Verdünnte Alkalien und verdünnte Säuren wirken in der Kälte nicht ein. Ätzkali, Ätzkalk, geschmolzenes Kaliumcarbonat verändern Äther in 6 Monaten nicht merklich (LIEBEN, *A.* **165**, 137). Einw. von glühendem Kalikalk: DUMAS, STAS, *A. ch.* [2] **73**, 156.

Natrium entwickelt aus reinem (wasser- und alkoholfreiem) Äther keinen Wasserstoff; nach 6-monatiger Einw. ist der Äther nicht verändert (L.).

Äther, bei 0° mit Jodwasserstoff gesättigt, gibt mit Leichtigkeit C_2H_5I (SILVA, *B.* **8**, 904). Auch in verflüssigtem bezw. gefrorenem Zustand erzeugt Jodwasserstoff fast quantitativ Äthyljodid (COTTRELL, ROGERS, *Am.* **21**, 64).

Von konz. Schwefelsäure wird Äther unter Entwicklung von Wärme gelöst; bei 100° wird neben etwas Diäthylsulfat Äthylschwefelsäure gebildet, die sich bei höherer Temp. unter Entstehung von Äthylen und schwefliger Säure zersetzt (SCHOLVIEN, *P. C. H.* **31**, 605; *Ch. I.* **14**, 114). Beim Einleiten von SO_3 in gekühlten Äther entsteht zuerst Diäthylsulfat (CLAESSON, *J. pr.* [2] **19**, 259), das sich zum Teil unter Bildung von isäthionsaurem Äthyl und geringer Mengen von methandisulfonsaurem Äthyl weiter zersetzt (WETHERILL, *A.* **66**, 117; ERLENMEYER, *A.* **162**, 379). — Äther, mit Wasser und einer kleinen Menge H_2SO_4 erhitzt, bildet Alkohol (ERLENMEYER, *Z.* **1868**, 343). Nach LIEBEN (*A. Spl.* **7**, 224; *A.* **165**, 136) findet Alkoholbildung aus Äther durch bloße Einw. von Wasser und schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, jedoch äußerst langsam.

Verschiedene Reaktionen. PCl_3 reagiert erst bei 180—200° unter Bildung von Äthylchlorid (BÉCHAMP, *J.* **1855**, 605). Durch Einw. von PCl_5 (LIEBERMANN, LANDSHOFF, *B.* **13**, 690) bildet sich bei gewöhnlicher Temp. eine Verbindung $C_6H_{16}O_3Cl_{16}P_2$ oder $C_8H_{26}O_3Cl_{18}P_3$ (?) (Weiße Blättchen. Löslich in Äther. Zersetzt sich heftig mit Wasser unter Bildung von Phosphorsäure und Äthylphosphorsäure, ohne daß gleichzeitig Äther frei wird. Entwickelt beim Erhitzen HCl und PCl_3.) — In Gegenwart von trocknem Bromwasserstoff reagieren Borsäure, Oxalsäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, Stearinsäure mit Äther unter Bildung von Äthylestern (FENTON, GOSTLING, *Soc.* **73**, 554). In Gegenwart von $ZnCl_2$ (DESCUDÉ, *A. ch.* [7] **29**, 498), $FeCl_3$, $AlCl_3$ oder von tertiären Aminen reagiert Äther mit Säurechloriden unter Bildung der Äthylester der entsprechenden Carbonsäuren (WEDEKIND, HÄUSSERMANN, *B.* **34**, 2081). Mit Benzoyljodid bei 105° entsteht Benzoesäureäthylester (KISHNER, *C.* **1909** II, 1132). Äther läßt sich durch $AlCl_3$ mit Phenolen und aromat. Aminen in Reaktion bringen, wobei Äthylgruppen in den Kern der cyclischen Verbindungen eintreten (JANNASCH, RATHJEN, *B.* **32**, 2391). — Einfluß

des Äthers auf den Verlauf der CLAISENschen und GRIGNARDschen Reaktion: TINGLE, GORSLINE, Am. 37, 483.

Physiologisches Verhalten. Der Ätherdampf bewirkt beim Einatmen Bewußtlosigkeit, daher wird Äther vielfach als Betäubungsmittel in der Chirurgie verwandt. Der zu diesem Zweck benutzte Äther muß sehr rein sein (vgl. den Abschnitt „Analytisches"). — Zusammenstellungen über die physiologischen Wirkungen finden sich in ABDERHALDENS Biochemischem Handlexikon, Bd. I, 1 [Berlin 1911], S. 413 und in KOBERTS Lehrbuch der Intoxikationen, Bd. II [Stuttgart 1906], S. 916ff.

Verwendung. Äther wird im Laboratorium als eines der gebräuchlichsten Lösungsmittel verwendet. In der Technik dient er zum Gelatinieren der Schießbaumwolle, zur Fabrikation von Kollodium, bei der Herstellung von Kunstseide, Tannin und anderen Präparaten. — Im Laboratorium kann Äther auch zur Kälteerzeugung benutzt werden; beim Vermischen von festem Kohlendioxyd mit Äther sinkt die Temp. auf —79,5°, im Vakuum auf —103° (ARCHIBALD, MC INTOSH, Am. Soc. 26, 306). — Ferner wird Äther zu medizinischen Zwecken verwendet, besonders als Betäubungsmittel (s. oben). HOFFMANNS Tropfen (Spiritus aethereus) sind ein Gemisch von 1 Tl. Äther und 3 Tln. Weingeist.

Analytisches. Nachweis von Wasser und Alkohol in Äther. Wasserhaltiger Äther färbt sich beim Schütteln mit gepulvertem Rosanilinacetat rot (SQUIBB, J. 1885, 1162). Schüttelt man Äther mit dem gleichen Volumen CS_2, so trübt sich das Gemisch bei Anwesenheit von Wasser (BÖTTGER, Fr. 11, 463). Mit metallischem Natrium entwickelt auch reiner Äther etwas (aus dem NaOH der Oberfläche stammendes) Gas in feinen Bläschen; die Gasentwicklung hört jedoch bald auf, während in feuchtem Äther große Gasblasen auftreten und sich das Metall mit einer weißen Kruste überzieht (BANNOW in MEYER-JACOBSONS Lehrb. d. org. Chemie, 2. Aufl., I, 1 [Leipzig 1907], S. 293). Ein mit einer Acetonlösung von Kaliumbleijodid getränktes, getrocknetes, farbloses Reagenspapier wird durch wasserhaltigen Äther gelb gefärbt (BILTZ, B. 40, 2184). Pikrinsäure wird von wasserfreiem Äther farblos, von wäßr. Äther gelb gelöst; die Intensität der Färbung gibt ein Maß für den Gehalt an Wasser (BOUGAULT, C. 1903 II, 565). Die Löslichkeit des Quecksilberchlorids in wasserhaltigem Äther ist größer als die in reinem; dieses Verhalten kann zur Bestimmung des Wassergehaltes dienen (STRÖMHOLM, Ph. Ch. 44, 63). Dichte und Siedepunkt des Äthers als Kriteria für Anwesenheit von Wasser und Alkohol: WADE, FINNEMORE, Soc. 95, 1842. Zum Nachweis von Alkohol im Äther wird dieser mit etwas Wasser geschüttelt und das abgegossene Wasser mittels der Jodoformreaktion (s. S. 306) geprüft (LIEBEN, A. Spl. 7, 218). Beim Übergießen eines Stückchens Ätzkali mit alkoholhaltigem Äther tritt im Verlauf von 24 Stunden eine gelbliche Färbung auf (BÖTTGER, Fr. 11, 463). Zu 2—3 ccm einer 5%igen Kobaltchlorürlösung fügt man 2—3 ccm einer Kaliumsulfocyanatlösung und gibt unter geringem Schütteln den zu prüfenden Äther mit einer Pipette hinzu; in Gegenwart von Alkohol tritt — namentlich an der Berührungsstelle — in der oberen Schicht eine blaue Färbung auf (GRASSINI, C. 1900 II, 821). — Bestimmung von Alkohol im Äther (FREYER, C. 1901 II, 900) auf Grund der Reaktionen des Alkohols mit Acetylchlorid durch Titration der frei werdenden Salzsäure: ADAM, C. 1899 I, 1226. Zur schnellen Bestimmung von Äther und Alkohol in Gemischen fügt man gleichzeitig Wasser und Benzin zum Gemisch; dann bildet der Äther mit dem Benzin, der Alkohol mit dem Wasser zwei deutlich abgegrenzte Schichten. Aus der Zunahme der Benzinschicht läßt sich der Äthergehalt des Alkohol-Äther-Gemisches, und aus der Volumvergrößerung des hinzugefügten Wassers der Gehalt an Alkohol ermitteln (FLEISCHER, FRANK, Ch. Z. 31, 665). Gehaltsbestimmungen von Alkohol-Äther-Wasser-Mischungen durch Messung der Dichte: BUSNIKOW, C. 1901 I, 1191.

Der Aldehydgehalt von Handelsäther kann colorimetrisch mittels einer Rosanilindisulfitlösung bestimmt werden (FRANÇOIS, C. 1897 II, 144). — Die beim Aufbewahren von Äther entstehenden Peroxyde können mit Vanadinschwefelsäure nachgewiesen werden (JORISSEN, C. 1903 I, 1278). — Erkennung von Vinylalkohol im Äther s. Syst. No. 77 bei Vinylalkohol. — Über die Prüfung von „Aether pro narcosi" auf Reinheit vgl.: THOMS, P. C. H. 35, 735; GÜNTHER, P. C. H. 36, 41; STOLLÉ, C. 1902 II, 1520; WOBBE, C. 1903 II, 458; Deutsches Arzneibuch, 5. Ausgabe [1910], S. 34.

Additionelle Verbindungen des Diäthyläthers. Das sogenannte Hydrat $C_4H_{10}O + 2H_2O$ von TANRET (Bl. [2] 30, 505) ist nach JÜTTNER (Ph. Ch. 38, 56) nicht als chemisches Individuum aufzufassen, sondern nur als eine Art Kryohydrat.

Verbindungen mit Halogenen und Säuren.

$C_4H_{10}O + Cl_2$. *B.* Aus Äther und Chlor bei —80° (MC INTOSH, Soc. 87, 789). Krystallinische Masse. F: —51°. — $C_4H_{10}O + Br_2$. *B.* Aus Äther und Brom bei —80° (MC INTOSH, Soc. 87, 789). Aus Äther und Brom, zuletzt bei 30° (TSCHELINZEW, KONOWALOW, B. 42,

1532; *C.* 1909 I, 1640). Braunes, nach Campher riechendes Öl (T., K.); bildet bei tiefer Temp. rötlich gelbe Nadeln. F: —40° (Mc I.). D_4^{15}: 1,7168. n_D^{17}: 1,496. Leicht löslich in Chloroform, Eisessig, Alkohol, Essigester; schwer löslich in Benzin und CCl_4. Bei der Reaktion mit $C_2H_5 \cdot MgI$ entsteht Butan (T., K.). — $C_4H_{10}O + Br_2$. *B.* Beim Eingießen von Brom in trocknen Äther unter Kühlung (Schützenberger, *C. r.* 75, 1511; *A.* 167, 86). Chromrote Blätter. F: 22°. Zerfließt an der Luft. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser auf 70—80° in HBr, C_2H_5Br, Bromal und ein bei 175° siedendes, in Wasser unlösliches Öl $C_6H_9O_2Br_3$ [Verbindung von Aldehyd und Bromal (?)].

$C_4H_{10}O + 5HCl$. *B.* Aus Äther von —80° und flüssiger Chlorwasserstoffsäure (Archibald, Mc Intosh, *Soc.* 85, 925). F: —92°. — Über die Vereinigung von Äther mit HCl s. auch Jüttner, *Ph. Ch.* 38, 56. — $C_4H_{10}O + HBr$. *B.* Aus Äther von —80° und flüssiger Bromwasserstoffsäure (Archibald, Mc Intosh, *Soc.* 85, 925; vgl. Mc I., *Am. Soc.* 30, 1104); Wärmetönung bei dieser Reaktion: Mc I., *C.* 1908 II, 571. F: —40° (A., Mc I.). — Zur Frage der Existenz einer Verbindung $2C_4H_{10}O + HI$ vgl. Messinger, Engels, *B.* 21, 327; A., Mc I., *Soc.* 85, 926. — $C_4H_{10}O + HI$. *B.* Aus Äther von —80° und flüssiger Jodwasserstoffsäure (A., Mc I., *Soc.* 85, 925; vgl. Mc I., *Am. Soc.* 30, 1104). F: —18°.

$C_4H_{10}O + 2HNO_3$ (?). F: —25°; beginnt wenig oberhalb des Schmelzpunktes sich zu oxydieren (Mc I., *Am. Soc.* 27, 1014). — Wasserhaltiger Äther vereinigt sich mit fester Kohlensäure zu krystallinischen Komplexen von wechselnder Zusammensetzung (Hempel, Seidel, *B.* 31, 2999; vgl. Jüttner, *Ph. Ch.* 38, 57).

Verbindungen mit Salzen und Nichtmetall-Chloriden.

$BeCl_2 + 2C_4H_{10}O$. Große Prismen (Atterberg, *B.* 9, 856).

$MgBr_2 + 3C_4H_{10}O$. *B.* Unter gleichen Bedingungen wie die Verbindung $MgI_2 + 2C_4H_{10}O$ (Zelinsky, Ж. 35, 401; *C.* 1903 II, 277). Verwandelt sich über H_2SO_4 in die Verbindung $MgBr_2 + C_4H_{10}O$. — Verbindung $MgBr_2 + 2C_4H_{10}O = (C_2H_5)_2O^{IV}(Br) \cdot Mg \cdot O^{IV}(Br)(C_2H_5)_2$. *B.* Man fügt zu Magnesiumpulver unter trocknem Äther unter Kühlung tropfenweise trocknes Brom; es bilden sich zwei Schichten, deren untere beim Abkühlen das Diätherat krystallisieren läßt (B. Menschutkin, Ж. 35, 612; *C.* 1903 II, 1237; *Z. a. Ch.* 49, 35). Krystalle. Sehr hygroskopisch und nur unter der äther. Lösung beständig. Löslichkeit in Äther: M. Geht beim Erhitzen über 30° in das Monoätherat $MgBr_2 + C_4H_{10}O$ über (M., *C.* 1906 I, 1868; II, 1481; *Z. a. Ch.* 49, 207). Bei der Einw. von wenig Wasser entsteht die Verbindung $MgBr \cdot OH + MgBr_2 + 2C_4H_{10}O$, größere Mengen Wasser erzeugen $MgBr_2 + 6H_2O$ (M., *C.* 1906 I, 646, 1328). Liefert bei der Einw. von Methylalkohol die Verbindung $MgBr_2 + 6CH_4O$; analog verläuft die Einw. anderer Alkohole (M., *C.* 1906 I, 324, 742; *Z. a. Ch.* 52, 9; vgl. auch M., *C.* 1908 I, 1039; *Z. a. Ch.* 62, 47). Einw. von Aldehyden, Ketonen, Acetalen und von Orthoameisensäureester: M., *C.* 1906 II, 1838; 1907 I, 1742; *Z. a. Ch.* 53, 26. Bei der Einw. von Ameisensäure entsteht die Verbindung $MgBr_2 + 6CH_2O_2$; analog reagieren andere Carbonsäuren (M., *C.* 1906 II, 1481; 1907 I, 1733). Einw. von Säureestern: M., *C.* 1906 I, 647, 1328. Einw. von Urethan und von Harnstoff: M., *C.* 1906 II, 1840; 1907 I, 1736. Einw. von Anilin: M., *C.* 1906 II, 1839; 1907 I, 1190. — $MgBr_2 + C_4H_{10}O$, Diäthyl-brommagnesium-oxonium-bromid $(C_2H_5)_2O^{IV}(MgBr)Br$. *B.* Aus der Verbindung $MgBr_2 + 3C_4H_{10}O$ über H_2SO_4 (Zelinsky, Ж. 35, 401; *C.* 1903 II, 277). Durch Zutropfen von trocknem Brom zu absolut wasserfreiem Äther und Eintragen der berechneten Menge von Magnesiumschnitzeln (Ahrens, Stapler, *B.* 38, 3264; vgl. Blaise, *Bl.* [3] 35, 91). Bei Einw. von Brom auf Mg in Äther bilden sich zwei flüssige Schichten; die untere von ihnen, enthaltend das Diätherat $MgBr_2 + 2C_4H_{10}O$ (s. o.), wird einige Minuten auf 40—45° erwärmt (B. Menschutkin, *C.* 1906 I, 1868; II, 1481; *Z. a. Ch.* 49, 207). Sehr hygroskopische Nadeln. Löslichkeit in Äther: M. Vereinigt sich in äther. Lösung mit Aldehyden, Säureestern und Aminen zu Doppelverbindungen der Typen $(C_2H_5)_2O(Br) \cdot CH(R) \cdot O \cdot MgBr$, $(C_2H_5)_2O(Br) \cdot C(R)(O \cdot MgBr) \cdot OAlk$ und $(C_2H_5)_2O(Br) \cdot N^V(MgBr)X_3$ (A., St.). — $MgBrOH + MgBr_2 + 2C_4H_{10}O$. *B.* Durch Einw. kleiner Mengen Wasser auf die Verbindung $MgBr_2 + 2C_4H_{10}O$ bei ca. 40°. Kleine, sehr hygroskop. Krystalle (B. Menschutkin, *C.* 1906 I, 646, 1328). — $MgI_2 + 2C_4H_{10}O = (C_2H_5)_2O^{IV}(I) \cdot Mg \cdot O^{IV}(I)(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Jod auf Mg in Gegenwart von Äther (Zelinsky, Ж. 35, 401; *C.* 1903 II, 277; Blaise, *C. r.* 139, 1211). Große Prismen. F: 52—53° (Bl.), 51,5° (B Menschutkin, Ж. 35, 622; *C.* 1903 II, 1237; *Z. a. Ch.* 49, 40). Leicht löslich in Benzol und C_2H_5I. Löslichkeit in Äther: Menschutkin. Läßt erst bei 190° Äther abdestillieren. Liefert bei der Einw. von Methylalkohol die Verbindung $MgI_2 + 6CH_4O$; analog verläuft die Reaktion mit anderen Alkoholen (Menschutkin, *C.* 1906 I, 325, 742; *Z. a. Ch.* 52, 15). Reagiert mit Essigsäure unter Bildung von $MgI_2 + 6C_2H_4O_2$; analog verläuft die Reaktion mit anderen Säuren (M., *C.* 1906 II, 1481; 1907 I, 1733). Auch durch Methylamyläther, Diamyläther, Diäthylformal, Essigester wird der Äther aus seiner MgI_2-Verbindung verdrängt (Blaise). Einw. von Säureestern: M., *C.* 1906 I, 647, 1328. Einw. von Aldehyden, Ketonen, Acetalen und von Orthoameisensäureestern: M., *C.* 1906 II, 1838; 1907 I, 1742; *Z. a. Ch.* 53, 26. Einw. von Urethan, von Harnstoff und von

Kohlensäurediäthylester: M., *C.* 1906 II, 1840; 1907 I, 1736. Durch Einw. von Benzoylchlorid bei Wasserbadtemperatur und Zers. der Reaktionsmasse mit Wasser tritt Spaltung in C_2H_5I und Benzoesäureäthylester ein (BL.). Einw. von Anilin: M.. *C.* 1906 II, 1839; 1907 I, 1190.

$ZnI_2 + 2C_4H_{10}O = (C_2H_5)_2O(I)\cdot Zn\cdot O(I)(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Äther und ZnI_2 (BLAISE, *C. r.* 140, 661). Prismen. Verliert beim Erhitzen auf dem Wasserbade im Vakuum den gesamten Äther. Reagiert leicht mit Benzoylchlorid unter Bildung von C_2H_5I und Benzoesäureäthylester. — $HgBr_2 + 3C_4H_{10}O$. *B.* Aus trocknem Äther, Brom und Quecksilber (NICKLÈS, *C. r.* 52, 869; *J.* 1861, 200).

$BF_3 + C_4H_{10}O$. *B.* Analog der entsprechenden Methylverbindung (GASSELIN, *A. ch.* [7] 3, 48). Flüssig. Kp: 123°. D°: 1,154. Wird von Wasser und Alkohol zerlegt. — $AlCl_3 + C_4H_{10}O$. *B.* Aus $AlCl_3$ und überschüssigem Äther in CS_2 (WALKER, SPENCER, *Soc.* 85, 1106). Braune Tafeln aus CS_2-Lösung. — $AlBr_3 + C_4H_{10}O$. *B.* Aus trocknem Äther durch Einw. von Brom und Aluminiumfeile (NICKLÈS, *C. r.* 52, 869; *J.* 1861, 199). Aus frisch dargestelltem $AlBr_3$ und Äther (PLOTNIKOW, *C.* 1907 II, 133; *Z. a. Ch.* 56, 53). F: 47°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, CS_2. Wird durch Wasser sehr leicht zersetzt. Zersetzt sich bei der trocknen Destillation unter Abspaltung von HBr und Äthylbromid (PLOTNIKOW, *C.* 1909 I, 492). — $TlCl_3 + C_4H_{10}O$ (R. J. MEYER, *Z. a. Ch.* 24, 338; vgl. auch NICKLÈS, *C. r.* 58, 537; *J.* 1864, 252). — $2TlBr_3 + 3C_4H_{10}O$ (NICKLÈS).

$TiCl_4 + C_4H_{10}O$. Krystallinisch. F: 42—45°. Kp: 118—120°. Zerfällt leicht unter Bildung von $TiCl_3(O\cdot C_2H_5)$ (BEDSON, *A.* 180, 236). — Eine andere Verbindung mit $TiCl_4$ erhielt ELLIS (*Chem. N.* 95, 241) beim Eintropfen von alkohol- und wasserfreiem Äther in $TiCl_4$ unter Eiskühlung. Gelbe krystallinische Masse, F: ca. 30°. — $TiCl_3(OH) + C_4H_{10}O$ (?) (ROSENHEIM, SCHÜTTE, *Z. a. Ch.* 26, 242). Pulver. Löslich in kaltem Wasser, beim Kochen tritt Zers. ein. — $ZrI_4 + 4C_4H_{10}O$ (?) (STÄHLER, DENK, *B.* 38, 2618). Gelbe, sehr unbeständige Krystalle; löslich in Äther. — $SnCl_4 + C_4H_{10}O$ (KUHLMANN, *A.* 33, 106, 192; LEWY, *J. pr.* [1] 36, 146). — $SnCl_3(OH) + H_2O + C_4H_{10}O$. *B.* Man löst $SnCl_4$ in Wasser, äthert aus und versetzt die äther. Lösung mit Ligroin (PFEIFFER, *B.* 38, 2469). Farblose Krystalle. F: ca. 160° unter Zers. Zerfließt an der Luft. In Wasser unter Zers. löslich. — $SnBr_4 + C_4H_{10}O$ (NICKLÈS, *C. r.* 52, 869; *J.* 1861, 200). — $SnBr_3(OH) + H_2O + C_4H_{10}O$. Farblose durchsichtige Krystalle. F: ca. 110° (unter Zers.). Zerfließt an der Luft. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther, unlöslich in Ligroin, Benzol, CS_2 (PFEIFFER, *B.* 38, 2470).

$VOCl_3 + C_4H_{10}O$. Metallglänzende, grüne Krystalle. Schmilzt unter 20°. Wird durch Wasser zersetzt (BEDSON, *A.* 180, 235). — $V_2S_2Cl_7 + C_4H_{10}O$. Braune Tafeln mit grünem Oberflächenschimmer (KOPPEL, KAUFMANN, *Z. a. Ch.* 45, 358). — $SbCl_5 + C_4H_{10}O$. F: 66° (WILLIAMS, *B.* 9, 1135). — $SbBr_3 + 2C_4H_{10}O$ (NICKLÈS, *C. r.* 52, 396; *J.* 1861, 594). — $SbBr_3 + C_4H_{10}O$ (N.). — $BiBr_3 + C_4H_{10}O + 2H_2O$. Sehr zerfließliche rhombische Prismen (N.).

$SO_2HCl + 2C_4H_{10}O$. F: —45° (MC INTOSH, *Am. Soc.* 27, 1015). — $TeCl_4 + C_4H_{10}O$. *B.* Beim Auflösen von $TeCl_4$ in Äther (RUST, *B.* 30, 2828). Gelbe Nadeln. Sehr hygroskopisch.

$UO_2Cl_2 + 2C_4H_{10}O$. Gelbe, zerfließliche Nädelchen (REGELSBERGER, *A.* 227, 122). — $UO_2[NH_3Cl]_2 + C_4H_{10}O$. *B.* Durch Einleiten von NH_3 in die ätherische Lösung von UO_2Cl_2 (REGELSBERGER, *A.* 227, 124). Eigelber Niederschlag.

Über Oxoniumverbindungen mit Ferrocyanwasserstoffsäure s. Syst. No. 156.

Äthylhydroperoxyd $C_2H_6O_2 = C_2H_5\cdot O\cdot OH$. *B.* Neben Diäthylperoxyd bei der Einw. von alkalischer H_2O_2-Lösung auf Diäthylsulfat (BAEYER, VILLIGER, *B.* 34, 738). — *Darst.* Man schüttelt eine Mischung von 340 g 10,8 %igem Hydroperoxyd und 345 g 42 %iger Kalilauge mit 100 g Diäthylsulfat bis zum Verschwinden des letzteren; säuert nach 10-stdg. Schütteln die fast klare Flüssigkeit mit Schwefelsäure an und destilliert aus dem Ölbade. Das zwischen 90° und 100° übergegangene Destillat wird mit überschüssiger Kalilauge versetzt und im Vakuum bei 30° auf ein Drittel des Volums konzentriert; darauf säuert man abermals an und destilliert das nun von Alkohol befreite Äthylhydroperoxyd über; dasselbe scheidet sich aus dem Destillat auf Zusatz von Ammonsulfat als Ölschicht ab. — Nicht in reinem Zustande dargestellt. Kp: ca. 95°. Mischbar mit Wasser, Alkohol, Äther. Riecht nach Chlorkalk und Acetaldehyd. Löst $Ca(OH)_2$, verbindet sich aber nicht mit Magnesia und Schwermetall-Hydroxyden. — Beim Überhitzen der Dämpfe tritt Detonation ein. Besitzt stark oxydierende, aber nicht reduzierende Wirkung. Metallisches Silber wird in Silberoxyd verwandelt, daneben entsteht durch katalytischen Zerfall des Äthylhydroperoxyds Sauerstoff und Alkohol; ferner bilden sich in geringer Menge Acetaldehyd, Essigsäure u. a. Silberoxyd wirkt auf Äthylhydroperoxyd nicht katalysierend. Platinmohr und Platinschwamm sind ebenfalls fast ohne Wirkung. Quecksilber

wird je nach den Verhältnissen in eine schwarze Masse, in gelbes Oxyd oder in weiße Krystalle verwandelt. Angesäuerte $KMnO_4$-Lösung wird langsamer unter Sauerstoff-Entwicklung entfärbt als von H_2O_2. Konz. Jodwasserstoffsäure und Äthylhydroperoxyd wirken explosionsartig aufeinander. Mit Jod und KOH liefert Äthylhydroperoxyd viel reichlicher Jodoform, als es Alkohol tut. Aus H_2S-Wasser scheidet es langsam Schwefel ab. Schweflige Säure wird in Schwefelsäure und Äthylschwefelsäure verwandelt (B., V., *B.* **34**, 746). Salpetrige Säure wird in Äthylnitrat verwandelt; bei der Einw. auf Amylnitrit entsteht Äthylnitrat und Amylalkohol (B., V., *B.* **34**, 757). Tertiäre Basen werden in die entsprechenden Aminoxyde übergeführt (B., V., *B.* **34**, 747). — $Ba(O\cdot O\cdot C_2H_5)_2 + 2H_2O$. Prismen. Explodiert beim Erhitzen. Leicht löslich in Wasser, durch Alkohol fällbar. Das Krystallwasser entweicht nicht über $CaCl_2$. Wird durch CO_2 vollständig zersetzt (B., V., *B.* **34**, 741).

Diäthylperoxyd $C_4H_{10}O_2 = C_2H_5\cdot O\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Man schüttelt 210 g Diäthylsulfat mit 250 g Hydroperoxyd von 12 %, und setzt 360 g 50 %ige Kalilauge hinzu, wobei die Temperatur nicht über 20° steigen soll. Nach Verschwinden des Hydroperoxydes wird mit Schwefelsäure schwach angesäuert und fraktioniert (BAEYER, VILLIGER, *B.* **33**, 3388). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp: 65°. D_4^{15}: 0,8273. Schwer löslich in Wasser; mischbar mit Alkohol und Äther (B., V.). — Bei Annäherung eines 250° heißen Körpers entflammt die Verbindung ohne Geräusch; bei Annäherung eines heißen Kupferdrahtes an die in einer CO_2-Atmosphäre befindliche Substanz findet langsame Explosion statt, d. h. die Substanz verschwindet sehr schnell, ohne Geräusch, ohne Lichtentwicklung und ohne ins Sieden zu geraten (B., V.). Durch Überhitzung der Dämpfe oder durch Schlag wird die Substanz nicht zur Explosion gebracht (B., V.). Mit Luft bilden die Dämpfe der Verbindung ein explosives Gemenge (B., V.). Verhält sich inaktiv gegen Permanganat, Chromsäure und Titanschwefelsäure (B., V.). Wird von Natrium nicht reduziert; alkal. Pyrogallussäurelösung wird erst nach längerer Zeit unter Bildung von Alkohol gefärbt (B., V.). Bei der Reduktion mit Zn und Eisessig in Gegenwart von Schwefelsäure entsteht in quantitativer Ausbeute Alkohol (B., V.). Ebenso entsteht Alkohol bei der Reduktion mit Platin und Wasserstoff (WILLSTÄTTER, HAUENSTEIN, *B.* **42**, 1850).

Äthylester der unterchlorigen Säure, Äthyl-hypochlorit $C_2H_5OCl = C_2H_5\cdot OCl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in ein abgekühltes Gemisch aus 1 Tl. NaOH, 1 Tl. Alkohol und 9 Tln. H_2O (SANDMEYER, *B.* **18**, 1768; **19**, 858). — Gelbe, heftig nach ClOH riechende Flüssigkeit. Kp: 36° bei 752 mm. Mischt sich mit Äther, Chloroform, Benzol (S., *B.* **18**, 1768). — Explodiert, wenn der Dampf überhitzt wird oder auch schon in der Kälte beim Einstreuen von Kupferpulver. Zersetzt sich beim Stehen in zerstreutem Licht, heftig und schließlich mit Explosion an der Sonne (S., *B.* 18, 1768). Scheidet aus HBr oder HI sofort Brom resp. Jod aus; wirkt heftig oxydierend und chlorierend auf NH_3, Anilin und Phenol (S., *B.* **18**, 1769). Bei der Einw. von SO_2 entsteht $C_2H_5\cdot O\cdot SO_2Cl$ (S., *B.* **19**, 860). Mit wäßriger KCN-Lösung entstehen die Ester $NC\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$ und $C_2H_5\cdot O\cdot (HN:)C\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$ (NEF, *A.* **287**, 274); mit wäßrig-alkoholischer KCN-Lösung entstehen die Ester $HN:C(O\cdot C_2H_5)_2$ und $C_2H_5\cdot O\cdot (HN:)C\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$ (NEF, *A.* **287**, 298).

Äthylester der Überchlorsäure, Äthyl-perchlorat $C_2H_5O_4Cl = C_2H_5\cdot O\cdot ClO_3$. *B.* Durch Destillation von Bariumperchlorat mit äthylschwefelsaurem Barium (ROSCOE, *A.* **124**, 124). — Öl. Zersetzt sich im trocknen Zustande schon beim Übergießen aus einem Gefäß in ein anderes, mit heftiger Explosion. Unter einer Schicht Wasser läßt es sich destillieren und siedet dann bei 74°.

Monoäthylester der schwefligen Säure, Äthylschweflige Säure $C_2H_6O_3S = C_2H_5\cdot O\cdot SO_2H$. *B.* Die Salze entstehen beim Einleiten von trocknem SO_2 in die Lösung von Natrium bezw. Kalium (ROSENHEIM, LIEBKNECHT, *B.* 31, 408) oder NH_3 (DIVERS, OGAWA, *Soc.* 75, 534) in absol. Alkohol unter Kühlung. Das Ammoniumsalz entsteht auch beim gleichzeitigen Einleiten von SO_2 und NH_3 in absol. Alkohol bei gewöhnlicher Temp. oder unter Erwärmen (GOLDBERG, ZIMMERMANN, *Z. Ang.* 15, 899). — Die Salze sind in heißem Alkohol ziemlich leicht löslich. Die wäßrige Lösung zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temp. Beim Erhitzen zersetzen sich die Salze, ohne zu schmelzen, unter Entwicklung von Mercaptan und Hinterlassung eines Gemisches von Alkali-Sulfid und -Polythionat. Verdünnte Mineralsäuren bewirken starke Entwicklung von SO_2; konzentrierte Schwefelsäure löst die Salze unter Entwicklung von SO_2 ohne Abscheidung von Kohle. Jod- und $KMnO_4$-Lösung werden entfärbt. Beim Erhitzen mit KCN tritt kein Isonitrilgeruch auf (Unterschiede von den äthansulfonsauren Salzen). In wäßriger Lösung zeigen die alkylschweflig-

sauren Salze fast die gleiche Leitfähigkeit wie das $NaHSO_3$ (R., L.). Beim Erhitzen der Alkalisalze in absol. Alkohol mit Alkalijodiden oder mit Alkyljodiden auf 120° entstehen komplexe Salze der isomeren Äthansulfonsäure wie z. B. $4C_2H_5 \cdot SO_3Na + NaI$ (R., L.; R., SAROW, *B.* **38**, 1302). — $NH_4 \cdot C_2H_5O_3S$. Krystallinisch. Sublimiert unzersetzt. Unlöslich in Äther, löslich in Alkohol. Sehr hygroskopisch. Wird von Wasser zersetzt (D., O.). Durch Einleiten von NH_3 bei ca. 99° entsteht amidosulfinsaures Ammonium $H_2N \cdot SO \cdot O \cdot NH_4$ (G., Z.). — $Na \cdot C_2H_5O_3S$. Blättchen aus Alkohol. Zersetzt sich rasch unter Abgabe von SO_2 (R., L.). — Kaliumsalz. Sehr feine Blättchen (R., L.). — $(C_2H_5 \cdot O \cdot SO_2)_2Al \cdot O \cdot C_2H_5$. Aus Aluminiumäthylat und flüssigem SO_2 (TISCHTSCHENKO, *C.* **1900** I, 585).

Diäthylester der schwefligen Säure, Diäthylsulfit $C_4H_{10}O_3S = SO(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus wasserfreiem Alkohol durch $SOCl_2$ (CARIUS, *A.* **111**, 95; ARBUSOW, *C.* **1909** II, 684). Man läßt 500 g Chlorschwefel, der auf 60° erwärmt ist, in 180 g absol. Alkohol tropfen (WARLITZ, *A.* **143**, 74; vgl. EBELMEN, BOUQUET, *A. ch.* [3] **17**, 66). — $Kp_{751,5}$: 158,5° (CARIUS, *J. pr.* [2] **2**, 283).; Kp_{760}: 158°; Kp_{30}: 69°; Kp_{25}: 65°; Kp_{12}: 51° (A.). D_0^0: 1,1054 (A.); D^0: 1,1063; $D^{22,7}$: 1,0926 (C., *J. pr.* [2] **2**, 285); $D_{4\,vac}^{25}$: 1,0772; $D_{4\,vac}^{0}$: 1,1047 (WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 224). Innere Reibung: WAL. Dielektrizitätskonstante: WAL., *Ph. Ch.* **54**, 173). Ionisierungsvermögen: WAL., *Ph. Ch.* **54**, 172. — Zerfällt bei 200° in SO_2 und $(C_2H_5)_2O$ (PRINZ, *A.* **223**, 374). Liefert mit PCl_5 das Chlorid $C_2H_5 \cdot O \cdot SOCl$ (MICHAELIS, WAGNER, *B.* **7**, 1074; GEUTHER, *A.* **224**, 223). Liefert bei der Einw. von $SOCl_2$ SO_2 und C_2H_5Cl (GEUTHER). Gibt mit KI das Doppelsalz der Äthansulfonsäure $4C_2H_5 \cdot SO_3K + KI$ (ROSENHEIM, SAROW, *B.* **38**, 1303). Wird durch Kalilauge schnell und vollständig verseift (A., *C.* **1909** II, 684; *B.* **42**, 4690); läßt man indessen die Verseifungsprodukte längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen, so findet sich äthansulfonsaures Kalium vor (A.; vgl. R., LIEBKNECHT, *B.* **31**, 406; R., S. *B.* **38**, 1300).

Chlorid der äthylschwefligen Säure $C_2H_5O_2ClS = C_2H_5 \cdot O \cdot SOCl$. *B.* Beim Behandeln des Schwefligsäurediäthylesters mit PCl_5 (MICHAELIS, WAGNER, *B.* **7**, 1074). — Flüssig. Kp: ca. 122° (M., W.). — Zerfällt beim Destillieren in C_2H_5Cl und SO_2 (GEUTHER, *A.* **224**, 223). Zerfällt mit Wasser in HCl, SO_2 und Alkohol (M., W.).

Diäthylester der thionschwefligen Säure (?) $C_4H_{10}O_2S_2 = S_2(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Eintragen unter Kühlung von trocknem $C_2H_5 \cdot ONa$ in die Lösung von S_2Cl_2 in Ligroin (LENGFELD, *B.* **28**, 450). — Stechend riechendes Öl. Kp_{20}: 71—72°.

Monoäthylester der Schwefelsäure, Äthylschwefelsäure (Ätherschwefelsäure) $C_2H_6O_4S = C_2H_5 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$. Wurde zuerst von DABIT (*Crells Annalen* **1** [1802], 394) und dann von SERTÜRNER (*Gilberts Annalen* **60**, 53; **64**, 67) 1818—1820 beobachtet. Wurde genauer untersucht von HEEREN, *Ann. d. Physik* **7**, 193; HENNEL, *Ann. d. Physik* **9**, 12; **14**, 273; SERULLAS, *Ann. d. Physik* **15**, 20; LIEBIG, WÖHLER, *Ann. d. Physik* **22**. 487; MAGNUS, *A.* **6**, 152; LIEBIG, *A.* **9**, 17, 32; **13**, 32, 38; MARCHAND, *A.* **12**, 248; **13**, 28; DUMAS, BOULLAY, *Ann. d. Physik* **12**, 99. — *B.* Bei der Absorption von Äthylen durch Schwefelsäure (HENNEL, *Ann. d. Physik* **14**, 282; BERTHELOT. *A. ch.* [3] **43**, 385). Beim Erwärmen von Diäthyläther mit konzentrierter Schwefelsäure (HENNEL; MAGNUS, *Ann. d. Physik* **27**, 386). Bei der Einw. von Chlorschwefel auf Alkohol (HEUSSER, *A.* **151**, 249). Aus SO_3HCl und Alkohol unter guter Kühlung (CLAESSON, *J. pr.* [2] **19**, 245). Das Ammoniumsalz entsteht beim 3—4-stündigen Sieden von Sulfamidsäure $NH_2 \cdot SO_3H$ mit absol. Alkohol (KRAFFT, BOURGEOIS, *B.* **25**, 474). Äthylschwefelsäure entsteht nach der Gleichgewichts-Reaktion:

a) $C_2H_5 \cdot OH + H_2SO_4 \rightleftarrows C_2H_5 \cdot O \cdot SO_3H + H_2O$

aus Alkohol und konz. Schwefelsäure in großem Betrage schon bei gewöhnlicher Temperatur; die entstandene Äthylschwefelsäure erleidet weitere Umbildungen durch die Vorgänge:

b) $C_2H_5 \cdot O \cdot SO_3H \leftrightarrows C_2H_4 + H_2SO_4$ und

c) $C_2H_5 \cdot O \cdot SO_3H + C_2H_5 \cdot OH \rightleftarrows (C_2H_5)_2O + H_2SO_4$,

die aber unter 100° zu nur geringem Betrage bezw. mit relativ geringer Geschwindigkeit verlaufen (vgl. über den Verlauf dieser drei Vorgänge unter verschiedenen Bedingungen: VILLIERS, *A. ch.* [5] **21**, 113; [7] **29**, 561; ZAITSCHEK, *Ph. Ch.* **24**, 1; KAILAN, *M.* **30**, 2; KREMANN, *M.* **31**, 211, 245, 275, 671). — *Darst.* Man mischt äquimolekulare Mengen absoluten Alkohols und konzentrierter Schwefelsäure und läßt das Gemisch 4 Stunden lang auf dem Wasserbade stehen (BERTHELOT, *Bl.* [2] **19**, 295). Bei diesen Mengenverhältnissen von Alkohol und H_2SO_4 gehen höchstens 59 % der angewandten Schwefelsäure in Äthylschwefelsäure über (BERTHELOT); bei Anwendung von drei Molekülen Alkohol auf ein Molekül H_2SO_4 entstehen bis zu 77,4 % Äthylschwefelsäure (CLAESSON, *J. pr.* [2] **19**. 246). Nach dem Erkalten verdünnt man mit Eis, dann mit Wasser unter Vermeidung von Temperaturerhöhung, neutralisiert mit $BaCO_3$, $PbCO_3$ oder $CaCO_3$, filtriert von $BaSO_4$ (bezw. $PbSO_4$ oder $CaSO_4$) und erhält so eine Lösung von äthylschwefelsaurem Barium

(bezw. Pb oder Ca), aus der man durch Umsetzung mit K_2CO_3 eine Lösung des Kaliumsalzes bereiten kann. Die freie Säure erhält man aus dem Bleisalz mit H_2S. Gewinnung von Äthylschwefelsäure aus äthylenhaltigen Gasen: FRITZSCHE, D. R. P. 89598; *Frdl.* IV, 15. Zur Darst. einer schwefelsäurefreien Äthylschwefelsäure erwärmt man Diäthylsulfat mit viel überschüssigem absol. Alkohol (ca. 200 g auf 0,5 g) ca. 24 Stunden auf 55° und läßt im Vakuum über H_2SO_4 erst bei Zimmertemperatur, dann bei einer 40° nicht übersteigenden Temp. stehen (KREMANN, *M.* 31, 216 Anm.). Direkt reine, wasser- und schwefelsäurefreie Äthylschwefelsäure erhält man durch Eindestillieren von Schwefelsäureanhydrid unter Rühren in wasserfreien Äthylalkohol unterhalb 0° (E. MERCK, D. R. P. 133542; *C.* 1902 II, 314; vgl. auch E. M., D. R. P. 77278; *B.* 28 Ref., 31).

Die freie Säure bildet einen in Wasser sehr leicht löslichen Sirup. D^{17}: 1,316 (vgl. MARSCHAND, *Ann. d. Physik* 41, 603). Kryoskopisches Verhalten in absoluter Schwefelsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* 65, 57. Elektrisches Leitungsvermögen der Säure und ihres Natriumsalzes: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 76, 81. — Äthylschwefelsäure liefert bei der Destillation im Vakuum Diäthylsulfat (CL., *J. pr.* [2] 19, 257; E. MERCK, D. R. P. 133542; *C.* 1902 II, 314). Sie zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in Alkohol und Schwefelsäure. Beim Erhitzen mit Alkohol auf 140° entstehen H_2SO_4 und Diäthyläther. Die äthylschwefelsauren Salze können zur Übertragung des Äthylrestes in andere Verbindungen dienen. Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Na_2SO_3 z. B. entsteht äthansulfonsaures Natrium (MAYER, *B* 23, 909). Die Na-, K-, Ba- und Ca-Salze der Äthylschwefelsäure geben beim Erhitzen mit Alkali- oder Erdalkalinitriten in CO_2-Atmosphäre Äthylnitrit und Nitroäthan; daneben entsteht bei der Umsetzung von äthylschwefelsaurem Kalium mit Kalium- oder Natriumnitrit etwas Nitrobutan (RÂY, NEOGI, *Soc* 89, 1900). Beim Erhitzen von Kaliumäthylsulfat mit Natriumamid entsteht Äthylamin (TITHERLEY, *Soc.* 79, 399). Beim Erhitzen von Natriumäthylsulfat mit Phenolnatrium in konz. wäßr. Lösung auf 150° entsteht Phenetol (KOLBE, *J. pr.* [2] 27, 425).

Die ätherschwefelsauren Salze (Äthylsulfate) sind sämtlich in Wasser leicht löslich (Unterschied von den Sulfaten). Ihre verdünnte Lösung kann ohne Zersetzung gekocht werden. In konzentrierter Lösung oder bei anhaltendem Kochen zerfallen sie in Alkohol, Sulfat und Schwefelsäure. Durch Zusatz von freier Base oder Carbonat kann diese Zersetzung vermindert werden. — Verhalten der Salze zu Salzsäuregas: KÖHLER, *B.* 11, 1929.

Salze: $NH_4 \cdot C_2H_5O_4S$ (= $NH_4 \cdot \bar{A}$) (MARSCHAND, *Ann. d. Physik* 41, 611; REGNAULT, *A.* 25, 41). F: 99° (KRAFFT, BOURGEOIS, *B.* 25, 474). — $Li \cdot \bar{A} + H_2O$ (MARSCH., *Ann. d. Physik* 41, 613). — $Na \cdot \bar{A} + H_2O$ (MARSCH., *Ann. d. Physik* 32, 458; 41, 608; vgl. auch BLACHER, *B.* 28, 2357). — $K \cdot \bar{A}$ (MARSCH., *Ann. d. Physik* 32, 463; 41, 605). Monokline (SCHABUS, *J.* 1854, 560; MARIGNAC, *J.* 1855, 608) Tafeln. Löst sich in 0,8 Tln. H_2O bei 17° (MARSCH.). $D^{22,6}$: 1,843 (ILLINGWORTH, HOWARD, *J.* 1884, 203). Brechungsvermögen: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 351. Zerfällt beim Erhitzen auf 250—350° in Äthylen (42,7%), Äthylalkohol, Diäthyläther und SO_2 (NEF, *A.* 318, 48; s. auch CLAESSON, *J. pr.* [2] 19, 261). Verwendung zum Nachweis verschiedener Säuren in Form der Äthylester: CASTELLANA, *R. A. L.* [5] 14 I, 467. — $K \cdot \bar{A} + HF$. Farblose Nadeln, die an der Luft HF verlieren (WEINLAND, KAPPELLER, *A.* 315, 361). — $Rb \cdot \bar{A} + HF$. Farblose Nadeln, leichter löslich als das Kaliumsalz (W., K., *A.* 315, 363). — $Cu \cdot \bar{A}_2 + 4H_2O$ (MARSCH., *Ann. d. Physik* 41, 623). — $Ag \cdot \bar{A}$ (MARSCH., *Ann. d. Physik* 41, 633). Überführungszahl und elektrisches Leitvermögen: LÖB, NERNST, *Ph. Ch.* 2, 956. — $Be \cdot \bar{A}_2 + 4H_2O$. Zerfließliche Blätter, löslich in Alkohol (ALÉN, *J.* 1883, 1238). — $Mg \cdot \bar{A}_2 + 4H_2O$ (MARSCH., *Ann. d. Physik* 41, 619). — $Ca \cdot \bar{A}_2 + 2H_2O$ (MARSCH., *Ann. d. Physik* 32, 456; 41, 617). Monoklin (SCHABUS; EPPLER, *Z. Kr.* 30, 136). D^{12}: 1,629 (E.). Löslich in 0,8 Tln. Wasser bei 17° (MARSCH., *Ann. d. Physik* 41, 618). — $Sr \cdot \bar{A}_2$ (MARSCH., *Ann. d. Physik* 41, 616). — $Sr \cdot \bar{A}_2 + 2H_2O$. Monoklin. D^{20}: 2,032 (E.). — $Ba \cdot \bar{A}_2 + 2H_2O$ (MARSCH., *Ann. d. Physik* 32, 457; 41, 614). Monokline (SCHABUS) Krystallblätter. $D^{21,7}$: 2,080 (CLARKE, *B.* 11, 1506). D^{24}: 2,128 (E.). Löslich in 0,92 Tln. Wasser von 17° (MARSCH., *Ann. d. Physik* 41, 614). Zersetzungsgeschwindigkeit in alkal. und saurer Lösung: KREMANN, *M.* 31, 165. — $Zn \cdot \bar{A}_2 + 2H_2O$ (MARSCH., *Ann. d. Physik* 41, 627). — Salze von Y, La, Ce, Er: ALÉN. — $Di \cdot \bar{A}_3 + 9H_2O$ (Di: Gemisch von Nd und Pr). Lichtrote, hexagonale (MORTON, *Bl.* [2] 43, 366) Krystalle (A.). D: 1,863 (CLÈVE, *Bl.* [2] 43, 366). — $Sm \cdot \bar{A}_3 + 9H_2O$. Sehr leicht lösliche Krystalle. D: 1,88 (CLÈVE, *Bl.* [2] 43, 171). — $Gd \cdot \bar{A}_3 + 9H_2O$. Hexagonale Tafeln. D: 1,923 (BENEDIKS, *Z. a. Ch.* 22, 414). — $Pb \cdot \bar{A}_2 + 2H_2O$. Tafeln (MARSCH., *Ann. d. Physik* 41, 629). — $Pb \cdot \bar{A}_2 + PbO$. Amorph (MARSCH., *Ann. d. Physik* 41, 631). — $Mn \cdot \bar{A}_2 + 4H_2O$ (MARSCH., *Ann. d. Physik* 41, 622).

Verbindung $C_6H_{14}O_7N_2$ [= $(C_2H_5 \cdot O \cdot NO_2)_2 + C_2H_4O$?] *B.* Durch trockne Destillation von Salpeter mit äthylschwefelsaurem Kalium (NADLER, *A.* 116, 173). — Gewürzhaft riechende, süß schmeckende Flüssigkeit. Kp: 84—86°. Spez. Gew.: 1,0451 bei 19°. Ex-

plodiert, über den Siedepunkt erhitzt, heftig. Mit Wasser nicht mischbar. Zerfällt beim Erwärmen mit Ätzkali in Aldehyd und Salpeter.

Diäthylester der Schwefelsäure, Diäthylsulfat $C_4H_{10}O_4S = SO_2(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von SO_3 in absoluten Äther (WETHERILL, *A.* **66**, 117), neben Äthionsäure und wenig Methionsäure (STRECKER, *A.* **100**, 199) Bei der Destillation von Äthylschwefelsäure im Vakuum (CLAESSON, *J. pr.* [2] **19**, 257). Beim Eintröpfeln von Alkohol in Äthylschwefelsäurechlorid $C_2H_5\cdot O\cdot SO_2Cl$ (CL.). Bei der Einw von Schwefelsäure auf Alkohol (CL.). (Siehe S. 316 Weinöl.) Aus Silbersulfat und Äthyljodid (STEMPNEWSKY, *B.* **11**, 514). — *Darst.* Man destilliert möglichst langsam im Vakuum ein Gemisch von 1 Vol. absolutem Alkohol und 2 Vol. konz. Schwefelsäure (VILLIERS, *Bl.* [2] **34**, 26). Man mischt absoluten Alkohol mit rauchender Schwefelsäure, zieht das gebildete Diäthylsulfat mit $CHCl_3$ aus und destilliert das Produkt im Vakuum (CL.; CL., LUNDVALL, *B.* **13**, 1699). In wasserfreien Alkohol destilliert man unterhalb 0° unter Rühren SO_3 langsam ein und destilliert die gebildete reine Äthylschwefelsäure im Vakuum (E. MERCK, D. R. P. 133542; *C.* **1902** II, 314).

Nach Pfefferminz riechendes Öl (CL.). Krystallisiert und schmilzt bei —24,5° (V.). Kp_{15}: 96° (NEF, *A.* **318**, 43); Kp_{31}: 113,5°; Kp_{40}: 118°; Kp_{45}: 120,5° (V.); Kp: 208° (unter geringer Zers.) (CL.). D^{19}: 1,1837 (CL.); $D^{25}_{4\,vac}$: 1,1723; $D^{0}_{4\,vac}$: 1,1987 (WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 224). Unlöslich in Wasser (CL.). Innere Reibung bei 0° und 25°: WA., *Ph. Ch.* **55**, 224. Ionisierungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* **54**, 175. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 220°, langsam schon bei 140°, in Äthylen, CO_2, SO_2, Kohle und H_2SO_4 (NEF, *A.* **318**, 43). Wird von kaltem Wasser äußerst langsam zersetzt. Beim Kochen damit entstehen Alkohol und Äthylschwefelsäure, welch letztere dann weiter in Alkohol und H_2SO_4 gespalten wird (CL.). Zerfällt mit warmem Barytwasser sofort in Alkohol und äthylschwefelsaures Barium (V.). Geschwindigkeit der Verseifung durch Wasser, durch Säuren und durch Alkalien: KREMANN, *M.* **28**, 13. Gibt mit wäßr. Lösungen von Alkali- oder Erdalkalijodiden glatt Äthyljodid (WEINLAND, SCHMID, D. R. P. 175209; *C.* **1906** II, 1589). Bei der Einw. auf alkalische Hydroperoxydlösung entstehen Äthylhydroperoxyd und Diäthylperoxyd (BAEYER, VILLIGER, *B.* **33**, 3388; **34**, 738). Beim Erhitzen mit Alkohol werden Diäthyläther und Äthylschwefelsäure gebildet (ERLENMEYER SEN., *A.* **162**, 380; CL.). Liefert mit alkoh. Kali bei 70—80° Diäthyläther und äthylschwefelsaures Kalium (NEF, *A.* **318**, 10). Kinetik der Reaktion mit Alkoholen: KREMANN, *M.* **27**, 1265 Leitet man Ammoniakgas in eine Benzollösung des Diäthylsulfats, so entstehen die äthylschwefelsauren Salze $C_2H_5\cdot O\cdot SO_2\cdot O\cdot NH_4$, $C_2H_5\cdot O\cdot SO_2\cdot O\cdot NH_3\cdot C_2H_5$ und $C_2H_5\cdot O\cdot SO_2\cdot O\cdot N(C_2H_5)_4$ (CLAESSON, LUNDVALL). Bei der Anlagerung an Methyl-benzyl-anilin wird in anomaler Reaktion äthylschwefelsaures Methyl-dibenzyl-phenylammonium erhalten (FRÖHLICH, *B.* **42**, 1564). Mit Schwefelsäureanhydrid entstehen Äthionsäure und Methionsäure (R. HÜBNER, *A.* **223**, 206).

Ferrischwefelsäureäthylester $Fe_2O_3 + 3SO_3 + SO_4(C_2H_5)_2 + 4H_2O$. *B.* Durch Auflösen von 20 g Ferrischwefelsäure $Fe_2O_3 + 3SO_3 + H_2SO_4 + 8H_2O$ in 200 g siedendem 96%igen Alkohol und Stehenlassen der Lösung während einiger Monate (RECOURA, *C. r.* **137**, 189). — Gelbe zerreibliche Masse. Zerfällt mit Wasser in Ferrisulfat, Äthylschwefelsäure und Alkohol.

Chlorid der Äthylschwefelsäure, Chlorsulfonsäure-äthylester $C_2H_5O_3ClS = C_2H_5\cdot O\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus Äthylchlorid und SO_3 (neben isomeren Verbindungen) (v. PURGOLD, *Z.* **1868**, 669; *B.* **6**, 502). SO_2Cl_2 wird in einem Destillierkolben tropfenweise mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. absol. Alkohol unter Kühlung (mit einer Kältemischung) versetzt, während ein Strom von trockner Luft durch das Gefäß geleitet wird (BEHREND, *J. pr.* [2] **15**, 28; BUSHONG, *Am.* **30**, 214; WILLCOX, *Am.* **32**, 450). Beim Eintropfen von Alkohol in $HO\cdot SO_2Cl$, wenn während der Reaktion nicht gekühlt wird (CLAESSON, *J. pr.* [2] **19**, 245). Aus freier Äthylschwefelsäure und PCl_5 (NEF, *A.* **318**, 40). Aus äthylschwefelsaurem Salz und PCl_5 (v. P., *B.* **6**, 505). Aus Chlorameisensäureäthylester mit rauchender Schwefelsäure (WILM, *B.* **6**, 505). Aus Äthylen und SO_3HCl (MÜLLER, *B.* **6**, 228; vgl. BAUMSTARK, *Z.* **1867**, 566). Beim Einleiten von SO_2 in Äthylhypochlorit (SANDMEYER, *B.* **19**, 860). — Flüssig. Kp_{14}: 52°; Kp_{20}: 58° (BU.); Kp_{100}: 93—95° (M.); siedet nicht unzersetzt bei 151—154° (korr.) (CL., *J. pr.* [2] **19**, 248). Riecht stechend und die Augen heftig zu Tränen reizend (M.). Schwerer als Wasser (M.). D^0: 1,379 (v. P., *Z.* **1868**, 669); D^{18}: 1,263 (BU.). Löslich in Ligroin, Chloroform, Äther (BU.). — Zerfällt bei 160° unter Bildung von SO_2, H_2SO_4, HCl und Äthylen (WILLC., *Am.* **32**, 471). Zersetzt sich mit Wasser, langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen (M.; BE.; BU.). Fügt man Chlorsulfonsäureäthylester zu Alkohol, so entstehen C_2H_5Cl, $(C_2H_5)_2O$, $C_2H_5\cdot O\cdot SO_3H$ und etwas HCl und H_2SO_4 (M.; CL.); läßt man Alkohol in Chlorsulfonsäureester tropfen, so erhält man neben C_2H_5Cl, HCl und wenig $(C_2H_5)_2O$ auch $(C_2H_5\cdot O)_2SO_2$ (CL.; BU.; WILLC.). Bei Einw. von Chlorsulfonsäureäthylester auf Natriumalkoholate $R\cdot ONa$ entstehen: Alkyl-

äthylsulfate $R\cdot O\cdot SO_2\cdot O\cdot C_2H_5$, Alkylnatriumsulfat $R\cdot O\cdot SO_2\cdot ONa$, ein gemischter Äther $R\cdot O\cdot C_2H_5$, der Alkohol $R\cdot OH$ und Na_2SO_4 (Bu., *Am.* **30**, 216). Liefert mit Diäthylamin in Äther bei 0° Diäthylsulfamidsäure, salzsaures Triäthylamin und Tetraäthylammoniumchlorid (Willc., *Am.* **32**, 460). Gibt mit Anilin in Äther unter Abkühlung Äthylanilin und Phenylsulfamidsäure; läßt man die Reaktion ohne Kühlung vor sich gehen, so entstehen Äthylchlorid und Sulfanilsäure (Willc., *Am.* **32**, 468). Gibt mit Dimethylanilin in Chloroform unter starker Kühlung Dimethylanilin-schwefeltrioxyd, Dimethyl-äthyl-phenyl-ammoniumchlorid und Äthylchlorid (Willc., *Am.* **32**, 452). Beim Erhitzen mit Zinn in Gegenwart von Jod auf 130° erhält man Äthylen, SO_2, $SnCl_4$ und HCl (Willc., *Am.* **32**, 472). Gibt mit Natrium-Acetessigester in Äther α-Chloracetessigester und wenig Diacetbernsteinsäureester, mit Natrium-Malonester Acetylentetracarbonsäureester (Willc., *Am.* **32**, 473).

Amid der Äthylschwefelsäure $C_2H_7O_3NS = C_2H_5\cdot O\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und NH_3 (Baumstark, *Z.* **1867**, 567). — Sehr zerfließliche, große Tafeln.

Äthylthioschwefelsäure, Äthylunterschweflige Säure $C_2H_6O_3S_2 = C_2H_5\cdot S\cdot SO_2\cdot OH$. *B.* Aus Diäthylsulfid und konzentrierter Schwefelsäure (?) (Smith, *J.* **1869**, 352). Das Natriumsalz entsteht durch Einw. von C_2H_5Br auf $Na_2S_2O_3$ (Bunte, *B.* **7**, 646; Otto, Rössing, *B.* **25**, 989). Durch Einw. von Jod auf ein Gemenge von $C_2H_5\cdot S\cdot Na$ und Na_2SO_3 (Spring, *B.* **7**, 1162). — *Darst.* Das Natriumsalz entsteht in guter Ausbeute beim Schütteln von 1 Mol.-Gew. C_2H_5Br mit einer warmen, gesättigten wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. $Na_2S_2O_3$ bei 35° (Otto, Tröger, *B.* **26**, 996). — $Na\cdot C_2H_5O_3S_2$ (Bunte sches Salz). Sechsseitige Blättchen (aus Alkohol) (B.). Krystallisiert (aus verd. Alkohol) auch mit $1 H_2O$ in langen, dünnen Nadeln (Schwicker, *B.* **22**, 1734). Liefert bei der trocknen Destillation Diäthyldisulfid und dithionsaures Natrium (resp. $SO_2 + Na_2SO_4$) (B.). Gibt bei der Elektrolyse in wäßr. Lösung Diäthyldisulfid (Price, Twiss, *Soc.* **91**, 2030). Bei der Einw. von Natrium entstehen Äthylmercaptan und schwefligsaures Salz (Sp.). Bei der Verseifung durch Säuren entstehen Äthylmercaptan und Schwefelsäure, in geringerem Betrage auch Diäthyldisulfid und schweflige Säure (Bunte, *B.* 7, 646; Gutmann, *B.* **42**, 229). Über die Zersetzung durch Alkalien vgl.: Gutmann, *B.* **40**, 2818; **41**, 1650; Price, Twiss, *Soc.* **93**, 1397; *B.* **41**, 4375; *Soc.* **95**, 1726; **97**, 1179; Fromm, *B.* **41**, 3407. Über Einw. von PCl_5 vgl.: Sp.; Ramsay, *B.* **8**, 764; O., R., *B.* **25**, 990. Gibt mit $HgCl_2$ einen weißen Niederschlag, der rasch in $C_2H_5\cdot S\cdot HgCl$ übergeht (B.). — $K\cdot C_2H_5O_3S_2$. Seideglänzende, monokline (Fock, Klüss, *B.* **23**, 538) Krystalle (Schwicker). — $Ba(C_2H_5O_3S_2)_2 + 2H_2O$. Rechteckige Tafeln (Smith).

Monoäthylester der selenigen Säure, Äthylselenige Säure $C_2H_6O_3Se = C_2H_5\cdot O\cdot SeO_2H$. — Ammoniumsalz $NH_4\cdot C_2H_5O_3Se$. *Darst.* SeO_2, gemischt mit dem fünffachen Gewicht Alkohol, wird in der Kälte mit NH_3 behandelt und die Flüssigkeit in Äther gegossen (Divers, Hada, *Soc.* **75**, 538). — Fest, krystallinisch. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Sehr hygroskopisch. Wird von Wasser zersetzt.

Diäthylester der selenigen Säure, Diäthylselenit $C_4H_{10}O_3Se = SeO(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus $SeOCl_2$, gelöst in trocknem Äther, und Natriumäthylat (bei 180—190° getrocknet) (Michaelis, Landmann, *A.* **241**, 158). Aus Ag_2SeO_3 und C_2H_5I bei 85° im Rohr (M., L.). Aus seleniger Säure durch Diazoäthan (Palazzo, Maggiacomo, *R. A. L.* [5] **17** I, 438; *G.* **38** II, 122). — Dickflüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 183—185°. Spez. Gew.: 1,49 bei 16,5° (M., L.). — Wird durch Wasser leicht und völlig zersetzt in Alkohol und selenige Säure. Zersetzt sich beim Erhitzen im Rohr auf 200° unter Abscheidung von Selen (M., L.).

Chlorid der äthylselenigen Säure $C_2H_5O_2ClSe = C_2H_5\cdot O\cdot SeOCl$. *B.* Aus 1 Tl. $SeOCl_2$ und 10 Tln. absol. Alkohol (Michaelis, Landmann, *A.* **241**, 156). Man digeriert 1/2 Stunde lang auf dem Wasserbade, verjagt dann den Alkohol und fraktioniert den Rückstand im CO_2-Strome. — Dicke Flüssigkeit, die im Kältegemisch erstarrt und dann bei +10° schmilzt. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 175°. — Zerfällt beim Erhitzen im Rohr auf 200° in Selen, C_2H_5Cl, HCl usw.

Monoäthylester der Selensäure, Äthylselensäure $C_2H_6O_4Se = C_2H_5\cdot O\cdot SeO_2\cdot OH$. *B.* Aus Selensäure und Alkohol (Fabian, *A. Spl.* 1, 244). — Sehr unbeständig; von den Salzen ist das Strontiumsalz am beständigsten. Die Salze können mit äthylschwefelsauren Salzen zusammenkrystallisieren. — $K\cdot C_2H_5O_4Se$ (= K·A). Schuppen, unlöslich in absolutem Alkohol. — $Sr\cdot A_2$. Tafeln. — $Cu\cdot A_2 + 4H_2O$. Blättchen.

Diazoäthoxan (Äthylester der untersalpetrigen Säure?) $C_4H_{10}O_2N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot N:N\cdot O\cdot C_2H_5$. (Das Molekulargewicht ist bestimmt.) *B.* Aus untersalpetrigsaurem Silber (Nitrosylsilber) und Äthyljodid, das durch absoluten Äther verdünnt wird (Zorn, *B.*

11, 1630). — Öl. Leichter als Wasser. Explodiert mit größter Heftigkeit durch Erwärmung, Schlag oder Erschütterung. Unlöslich in Wasser, Salzsäure, Natronlauge. Löslich in Äther. Alkoholisches Kali wirkt beim Digerieren nicht ein. Durch Zinn und Eisessig tritt Reduktion zu Stickstoff und Alkohol ein. Beim Erwärmen mit Wasser entweicht ebenfalls Stickstoff unter Bildung von Alkohol und Aldehyd.

Äthylester der salpetrigen Säure, Äthylnitrit, Salpetrigäther $C_2H_5O_2N = C_2H_5 \cdot O \cdot NO$. *B.* Bei der Einw. von salpetriger Säure und auch von Salpetersäure auf Alkohol. Wurde zuerst von KUNKEL (1681) beobachtet, von NAVIER (1742) und SEBASTIANI (1746) wieder entdeckt. Seine Zusammensetzung wurde von DUMAS und BOULLAY (*A. ch.* [2] **37**, 15) ermittelt. Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Mercuronitrit (120 g) mit C_2H_5I (69 g) im Wasserbade (RÂY, *A.* **316**, 253). Beim Erhitzen von äthylschwefelsauren Salzen der Alkalien oder Erdalkalien mit den Nitriten der Alkalien oder Erdalkalien in Kohlensäureatmosphäre, neben anderen Produkten (RÂY, NEOGI, *Soc.* **89**, 1900). — *Darst.* Man gibt zu einem gekühlten Gemisch von 32 ccm Alkohol und 32 ccm Wasser 13,5 ccm Schwefelsäure und verdünnt auf 120 ccm; dieses Gemisch läßt man langsam zu einer in einer Kältemischung befindlichen Lösung von 34,5 g Natriumnitrit in 120 ccm Wasser fließen (DUNSTAN, DYMOND, *B.* **21** Ref., 515; vgl. auch FELDHAUS, *A.* **126**, 73). Man läßt langsam ein Gemisch von 100 g Alkohol, 200 g Schwefelsäure und 1,5 l Wasser in ein Gemisch von 100 g Alkohol, 250 g $NaNO_2$ und 1 l Wasser einfließen (WALLACH, OTTO, *A.* **253**, 251). Man löst 200 g $NaNO_2$ in soviel Wasser, daß 150 g Alkohol keine Fällung geben, und läßt zu dem Gemisch verd. Salzsäure bei gewöhnlicher Temp. zulaufen (THIELE, LACHWEDE, *A.* **311**, 366 Anm.). — Bei 17° siedende Flüssigkeit (MOHR, *J.* **1854**, 561; BROWN, *J.* **1856**, 575). Riecht angenehm obstartig. Spez. Gew.: 0,900 bei 15,5° (B.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 334,21 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 343). — H_2O_2 wirkt unter Bildung von HNO_3 und Äthylalkohol ein, Äthyl-hydroperoxyd erzeugt Äthylnitrat (BAEYER, VILLIGER, *B.* **34**, 757, 758). Wird durch Schwefelwasserstoff unter Bildung von Ammoniak zersetzt (KOPP, *A.* **64**, 321). Wird von Alkalien zu Äthylalkohol und Alkalinitrit verseift (STRECKER, *A.* **77**, 331; vgl. dazu HANTZSCH, *B.* **36**, 3100 Anm. 1). Geschwindigkeit der Verseifung von Äthylnitrit durch wäßr. Natronlauge und durch $Na \cdot O \cdot C_2H_5$: W. M. FISCHER, *Ph. Ch.* **65**, 66. Äthylnitrit bildet mit aromatischen Aminoderivaten Diazoverbindungen. — Äthylnitrit findet als Spiritus aetheris nitrosi (versüßter Salpetergeist) in der Pharmazie Verwendung.

Äthylester der Salpetersäure, Äthylnitrat, Salpeteräther $C_2H_5O_3N = C_2H_5 \cdot O \cdot NO_2$. Auffassung als $C_2H_5 \cdot O \cdot O \cdot NO$: KLASON, CARLSON, *B.* **39**, 2752. — *B.* Aus Alkohol und Salpetersäure in Gegenwart von Harnstoff (MILLON, *A.* **47**, 373). Aus Äthylalkohol und Benzoylnitrat (FRANCIS, *Soc.* **89**, 3). Durch Einw. von Äthylhydroperoxyd auf salpetrige Säure oder Alkylnitrite (BAEYER, VILLIGER, *B.* **34**, 758).

Darst. 400 g reine Salpetersäure vom spez. Gew.: 1,40 (vorher mit $^1/_{100}$ ihres Gewichtes an salpetersaurem Harnstoff aufgekocht) werden mit 300 g absolutem Alkohol und 100 g salpetersaurem Harnstoff zur Hälfte abdestilliert; man läßt dann ein Gemisch von 400 g HNO_3 und 300 g Alkohol in dem Maße in die Retorte tropfen, als der Inhalt abdestilliert (LOSSEN, *A. Spl.* **6**, 220; vgl. BERTONI, *J.* **1876**, 333). Man gibt zu 35 g gepulvertem und mit Sand gemengtem $AgNO_3$ tropfenweise 30 g Äthyljodid hinzu (BIRON, *C.* **1901** I, 366).

Flüssigkeit. Erstarrt beim Abkühlen durch flüssige Luft krystallinisch (v. SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **22**, 233). F: —112° (korr.) (v. SCHN.). — $Kp_{728,4}$: 86,3—86,7° (korr.) (KOPP, *A.* **98**, 367). Kp: 87,5—87,7° (PERKIN, *Soc.* **55**, 682). — D_4^0: 1,1352; D_4^{25}: 1,1004 (WALDEN, *Ph. Ch.* **65**, 141). D_4^4: 1,1305; D_{15}^{15}: 1,1220; D_{25}^{25}: 1,1159; D_{30}^{30}: 1,1099; D_{35}^{35}: 1,1044 (PERKIN). D^{15}: 1,1123 (KOPP). $D_4^{21,5}$: 1,1050 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 214). — Löslich in Wasser. Bei $t = 55—85°$ lösen sich in 100 g Wasser $2,2239—0,03642\,t + 0,0003512\,t^2$ g (BIRON, *C.* **1901** I, 365). Wirkt auf Salze ionisierend (WALDEN, *Ph. Ch.* **54**, 171). Lösungsvermögen für verschiedene Salze: WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 683. Kryoskopisches Verhalten in absol. Schwefelsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **61**, 292. — $n_\alpha^{21,5}$: 1,38254; $n^{21,}$: 1,38484; $n_\gamma^{21,5}$: 1,39511 (BRÜHL). Molekularrefraktion und -dispersion: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] **31**, 358; LÖWENHERZ, *B.* **23**, 2180; BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 220. Absorptionsspektrum: HARTLEY, *Soc.* **83**, 233. — Innere Reibung: WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 223. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* **65**, 141; **66**, 388. — Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 324,04 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 343). — Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **55**, 683. Dielektrizitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309; DEWAR, FLEMING, *C.* **1897** II, 564; SCHLUNDT, *C.* **1902** I, 3; WALDEN, *Ph. Ch.* **46**, 176. Elektrisches Leitvermögen: BARTOLI, *G.* **24** II, 164; WALDEN, *Ph. Ch.* **46**, 176.

Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht Hydroxylamin neben einer Verbindung $C_4H_{11}ON$ (s. u.) (LOSSEN *A. Spl.* **6**, 221). Bei der Einw. von Schwefelwasserstoff

in Gegenwart von Ammoniak entsteht Äthylmercaptan (KOPP, *A.* 64, 321). Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak entstehen Äthylamin, Diäthylamin und Triäthylamin (LEA, *J.* 1861, 493). Geschwindigkeit der Verseifung durch Wasser und HNO_3: BIRON, *C.* 1902 I, 365. Beim Erhitzen mit festem Kali auf 100° (Rohr) wird nicht Äthylalkohol regeneriert, sondern es entsteht eine braune humusartige Masse (BERTHELOT, *C. r.* 131, 519). Bei der Verseifung mit alkoholischem Alkali entstehen Diäthyläther, Acetaldehyd, der verharzt, Alkalinitrit und Alkalinitrat (vgl.: NEF, *A.* 309, 183; CARLSON, *C.* 1906 I, 934). Über die Verseifung in Gegenwart von reduzierenden Substanzen wie Mercaptanen, As_2O_3, KCN, KSH s.: KLASON, CARLSON, *B.* 40, 4183; GUTMANN, *B.* 41, 2052. Hydroxylamin in Gegenwart von Natriumalkoholat liefert das Natriumsalz des Nitro-hydroxylamins (ANGELI, *G.* 26 II, 18). Äthylnitrat reagiert mit überschüssigem Benzol in Gegenwart von viel $AlCl_3$ unter Bildung von Nitrobenzol (BÖDTKER, *Bl.* [4] 3, 727). Mit Toluol und $AlCl_3$ entsteht hauptsächlich o-Nitrotoluol und etwas p-Nitrotoluol.

Verbindung $C_4H_{11}ON$. *B.* Entsteht neben Hydroxylamin bei der Einw. von Zinn und Salzsäure auf Äthylnitrat (LOSSEN, *A. Spl.* 6, 238; vgl. Lo., *A.* 252, 238). — Starke Base. Ist in freiem Zustande ein in Wasser leicht löslicher Sirup, der stark alkalisch reagiert und sich mit den Wasserdämpfen schwer verflüchtigt. Die Salze sind in Wasser und Alkohol löslicher als die des Hydroxylamins. — $C_4H_{11}ON \cdot HCl$. Sirup. — $(C_4H_{11}ON \cdot HCl)_2 + PtCl_4$. Orangegelbe Blättchen, in warmem absolutem Alkohol und Wasser leicht löslich. — $(C_4H_{11}ON)_2 \cdot H_2SO_4$. Blättchen. — $(C_4H_{11}ON)_3 \cdot H_3PO_4$. — Saures Oxalat $C_4H_{11}ON \cdot C_2H_2O_4$. Prismen. F: 166° (Lo., *A.* 252, 238). — Neutrales Oxalat $(C_4H_{11}ON)_2 \cdot C_2H_2O_4$. Prismen.

Monoäthylester der phosphorigen Säure, Monoäthylphosphit, Äthylphosphorige Säure $C_2H_7O_3P = C_2H_5 \cdot O \cdot P(OH)_2$. *B.* Aus PCl_3 in überschüssigem verd. Alkohol (WURTZ, *A.* 58, 72). — Die freie Säure ist sehr unbeständig. — $Ba(C_2H_6O_3P)_2$. Amorph. — $Pb(C_2H_6O_3P)_2$. Glänzende Flitter, löslich in Wasser und Alkohol.

Diäthylester der phosphorigen Säure $C_4H_{11}O_3P = (C_2H_5 \cdot O)_2P \cdot OH$ bezw. $(C_2H_5 \cdot O)_2PH{:}O$. *B.* Aus Alkohol und PCl_3 (A. SACHS, LEVITSKY, *C.* 1903 II, 22). Beim Auftröpfeln von absol. Alkohol auf stark abgekühltes P_2O_3 (THORPE, NORTH, *Soc.* 57, 634). Aus phosphoriger Säure durch Diazoäthan in äther. Lösung in einer CO_2-Atmosphäre bei —5° (PALAZZO, MAGGIACOMO, *R. A. L.* [5] 17 I, 437; *G.* 38 II, 121). Bei 60-stdg. Erhitzen von phosphorigsaurem Blei mit C_2H_5I auf 175° (MICHAELIS, BECKER, *B.* 30, 1005). — Flüssig. Kp_{760}: 187—188° (ARBUSOW, *B.* 38, 1172; *C.* 1906 II, 749); Kp_{20}: 90° (P., M.); Kp_{15}: 80—85° (M., B.); Kp_{8-10}: 72° (A.). D_0^0: 1,0912 (A.); D_4^0: 1,093 (S., L.); $D_4^{15,5}$: 1,0749 (T., N.); D_0^{20}: 1,0722 (A.); $D^{20,5}$: 1,0555 (M., B.). — Reduziert $HgCl_2$ (SACHS, LEVITSKY, *C.* 1903 II, 22). Wird von Wasser rasch in Alkohol und phosphorige Säure zerlegt (T., N.). Gibt bei der Einw. von Brom C_2H_5Br und Metaphosphorsäure (T., N.). Das durch Zutropfen des Esters zu unter Äther befindlichem Natrium erhaltene Natriumsalz (weiße, krystallinische Masse) wird von C_2H_5I in Äthylphosphinsäurediäthylester übergeführt (M., B.).

Triäthylester der phosphorigen Säure, Triäthylphosphit $C_6H_{15}O_3P = P(O \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Aus PCl_3 und Natriumäthylat in absol. Alkohol; man trennt von gleichzeitig entstandenem Phosphorigsäurediäthylester und Phosphorsäuretriäthylester durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck (ARBUSOW, *B.* 38, 1172; *C.* 1906 II, 749; vgl.: RAILTON, *A.* 92, 348; ZIMMERMANN, *A.* 175, 10; GEUTHER, *A.* 224, 274; JÄHNE, *A.* 256, 272). — Ätherisch riechende Flüssigkeit. Kp: 157,5° (korr.) (GEUTHER, *A.* 224, 278; vgl. ARBUSOW, *B.* 38, 1172 Anm. 1); Kp_{760}: 155—157° (ARBUSOW, *B.* 38, 1172; *C.* 1906 II, 749); Kp_{8-10}: 49° (A.). D^{14}: 0,960 (GEUTHER, *A.* 224, 278; vgl. ARBUSOW, *B.* 38, 1172 Anm. 1); D^0: 0,9777 (ARBUSOW, *B.* 38, 1172; *C.* 1906 II, 749); D_0^{17}: 0,9605 (A.). — Bei der Einw. von CH_3I entsteht Methylphosphinsäurediäthylester und C_2H_5I (ARBUSOW, *C.* 1906 II, 1640).

Die im folgenden zusammengestellten Untersuchungen beziehen sich auf einen (nach ARBUSOW, *B.* 38, 1172) unreinen Phosphorigsäuretriäthylester. Refraktion: ZECCHINI, *G.* 24 I, 37. Oxydation: ZIMMERMANN, *A.* 175, 13. Einw. von Brom: WICHELHAUS, *A. Spl.* 6, 269. Einw. von PCl_5: GEUTHER, HERGT, *J.* 1876, 207. Einw. von CH_3I: MICHAELIS, KÄHNE, *B.* 31, 1053. Einw. von Acetylchlorid und von Essigsäureanhydrid: JÄHNE, *A.* 256, 277.

Verbindungen des Phosphorigsäuretriäthylesters mit anorganischen Salzen. $P(O \cdot C_2H_5)_3 + CuCl$. Flüssig (ARBUSOW). — $P(O \cdot C_2H_5)_3 + CuBr$. F: 27—28° (A.). — $P(O \cdot C_2H_5)_3 + CuI$. F: 109—110° (A.). — $P(O \cdot C_2H_5)_3 + AuCl$. *B.* Beim Eintragen der Verbindung $AuCl + PCl_3$ in absol. Alkohol (LINDET, *A. ch.* [6] 11, 185). Beim Eintröpfeln von PCl_3 in ein Gemisch von AuCl und absol. Alkohol (LINDET). Flüssig; erstarrt bei —10° krystallinisch. Spez. Gew.: 2,025. Unlöslich in Wasser; wird von Wasser nicht zersetzt. Mischt sich mit Alkohol, Äther und Benzol. Löst sich in Kalilauge und wird daraus durch Säuren gefällt. — $P(O \cdot C_2H_5)_3 + AuCl + 2NH_3$. Krystallinische Masse. Löslich

in Wasser (L., *A. ch.* [6] 11, 189). — $[P(O\cdot C_2H_5)_3]_2 + PtCl_2$. Zur Formulierung vgl. HERTY, DAVIS, *Am. Soc.* 30, 1085. Prismen (SCHÜTZENBERGER, FONTAINE, *Bl.* [2] 18, 158). — $[P(O\cdot C_2H_5)_3]_2 + PtCl_2 + 2NH_3$ (S., F., *Bl.* [2] 18, 158). — $[P(O\cdot C_2H_5)_3]_2 + PtCl_2 + Br_2$. Dunkelgelb, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (POMEY, *Bl.* [2] 35, 421). — $[P(O\cdot C_2H_5)_3]_2 + 2PtCl_2$. Zur Formulierung vgl.: ROSENHEIM, LÖWENSTAMM, *Z. a. Ch.* 37, 399; HERTY, DAVIS, *Am. Soc.* 30, 1085. *B.* Aus der Verbindung $PCl_3 + PtCl_2$ (beim Erhitzen von Platinschwamm mit PCl_5 gebildet) und absol. Alkohol (SCHÜTZENBERGER, FONTAINE, *Bl.* [2] 18, 101). Gelbe Prismen. F: 83°. Aus der alkoholischen Lösung wird durch Silberlösung erst beim Kochen alles Chlor als AgCl gefällt. Zerfällt mit PCl_5 in C_2H_5Cl, $POCl_3$ und $PCl_3 + PtCl_2$ (POMEY, *Bl.* [2] 35, 420). Verbindet sich direkt mit Chlor und Brom (POMEY). Verhalten gegen Zink: SCHÜTZENBERGER, FONTAINE, *Bl.* [2] 18, 148. Die Lösung der Verbindung in Äther absorbiert C_2H_4, CO, wobei die öligen Verbindungen $[P(O\cdot C_2H_5)_3]_2 + 2PtCl_2 + C_2H_4$ und $P(O\cdot C_2H_5)_3 + PtCl_2 + CO$ entstehen (S., F., *Bl.* [2] 18, 103). — $P(O\cdot C_2H_5)_3 + PtCl_2 + 2NH_3$. Zur Formulierung vgl. HERTY, DAVIS, *Am. Soc.* 30, 1085. *B.* Beim Einleiten von NH_3 in die Benzol-Lösung von $[P(O\cdot C_2H_5)_3]_2 + 2PtCl_2$ (SCHÜTZENBERGER, FONTAINE, *Bl.* [2] 18, 106). Farblose Krystalle. — $P(O\cdot C_2H_5)_3 + PtCl_2$. *B.* Aus der Verbindung $PCl_3 + 2PtCl_2$ und Alkohol (COCHIN, *Bl.* [2] 31, 499). Geht beim Behandeln mit Anilin in die Verbindung $2C_6H_7N + PtCl_2$ über. — $P(O\cdot C_2H_5)_3 + PtCl_2 + 2NH_3 + PtCl_4$. Zur Formulierung vgl. HERTY, DAVIS, *Am. Soc.* 30, 1085. Gelbe Nadeln (ROSENHEIM, LEVY, *Z. a. Ch.* 43, 39).

Dichlorid der äthylphosphorigen Säure $C_2H_5OCl_2P = C_2H_5\cdot O\cdot PCl_2$. *B.* Aus PCl_3 und absolutem Alkohol (MENSCHUTKIN, *A.* 139, 343). Aus PCl_3 und Phosphorigsäuretriäthylester (CHAMBON, *J.* 1876, 205). — Flüssig. Siedet unter unbedeutender Zersetzung bei 117,5° (korr.) (THORPE, *Soc.* 37, 346). D_4^0: 1,30526 (THORPE); D_4^0: 1,3083; D_4^{20}: 1,2857. D_4^{117}: 1,1831 (KOWALEWSKI, *C.* 1897 II, 333). n_D^{20}: 1,47176 (KOWALEWSKI); $n_D^{24,4}$: 1,46409 (ZECCHINI, *G.* 24 I, 37). Ausdehnungskoeffizient: THORPE, *Soc.* 37, 346. — Zerfällt beim Erhitzen auf 165° in C_2H_5Cl, P, PCl_3 und P_2O_5 (CHAMBON). Zerfällt mit Wasser in HCl, Alkohol und H_3PO_3. Brom wirkt nach der Gleichung: $C_2H_5\cdot O\cdot PCl_2 + Br_2 = C_2H_5Br + POCl_2Br$. PCl_5 bildet $POCl_3$, PCl_3 und C_2H_5Cl (GEUTHER, HERGT, *J.* 1876, 206).

Äthylthiophosphorigsäuredichlorid $C_2H_5Cl_2SP = C_2H_5\cdot S\cdot PCl_2$. *B.* Bei der Einw. von $C_2H_5\cdot SH$ auf PCl_3 (MICHAELIS, *B.* 5, 6). — Flüssig. Kp: 172—175°. Spez. Gew.: 1,30 bei 12°. Zerfällt mit Wasser in HCl, H_3PO_3 und $C_2H_5\cdot SH$.

Triäthylester der trithiophosphorigen Säure $C_6H_{15}S_3P = P(S\cdot C_2H_5)_3$. Entsteht neben dem Chlorid der äthylthiophosphorigen Säure aus PCl_3 und Mercaptan (MICHAELIS, *B.* 5, 7). — Flüssig. Spez. Gew.: 1,24 bei 12° (M.). — Zerfällt mit Wasser in H_3PO_3 und $C_2H_5\cdot SH$ (M.). Spaltet sich beim Erhitzen in Phosphor und $(C_2H_5)_2S_2$ (CLAESSON, *Bl.* [2] 25, 185).

Monoäthylester der Unterphosphorsäure $C_2H_8O_6P_2 = C_2H_5\cdot O\cdot P_2O_3(OH)_3$. *B.* Das Calciumsalz entsteht bei der Einw. von $CaCO_3$ in Gegenwart von Wasser auf den Unterphosphorsäuretetraäthylester bei 40° (SÄNGER, *A.* 232, 14). — $Ca\cdot C_2H_6O_6P_2 + 5H_2O$. Kleine Nadeln.

Tetraäthylester der Unterphosphorsäure $C_8H_{20}O_6P_2 = P_2O_2(O\cdot C_2H_5)_4$. Nach ROSENHEIM und PRITZE (*B.* 41, 2710) entspricht die Molekulargröße der Formel $PO_3(C_2H_5)_2$. — *B.* Aus unterphosphorsaurem Silber und C_2H_5I bei Luftausschluß (SÄNGER, *A.* 232, 8; R., P., *B.* 41, 2709). — Dickes Öl. D^{15}: 1,1170 (S.). Unlöslich in Wasser (R., P.). — Oxydiert sich an der Luft leicht zu Pyrophosphorsäuretetraäthylester. Wird durch Wasser allmählich zersetzt (R., P.).

Äthylester der Metaphosphorsäure, Äthylmetaphosphat $C_2H_5O_3P = C_2H_5\cdot O\cdot PO_2$. *B.* Bei der Einw. von C_2H_5I auf Bleimetaphosphat (CARIUS, *J.* 1861, 586). — Flüssig. Siedet unterhalb 100°. — Geht beim Lösen in Wasser in Monoäthylphosphorsäure über.

Monoäthylester der Phosphorsäure, Monoäthylphosphat, Monoäthylphosphorsäure $C_2H_7O_4P = C_2H_5\cdot O\cdot PO(OH)_2$. *B.* Man erwärmt einige Minuten lang ein Gemisch gleicher Teile Alkohol (von 95 %) und sirupdicker Phosphorsäure auf 60—80° (PELOUZE, *A.* 6, 129; LIEBIG, *A.* 6, 149). Entsteht auch bei der Einw. von P_2O_5 auf Äther oder absoluten Alkohol und auch von sirupdicker Phosphorsäure auf Äther (VÖGELI, *J.* 1847/48, 694). — *Darst.* aus absol. Alkohol und P_2O_5: LOSSEN, KÖHLER, *A.* 262, 209. — Äußerst zerfließliche, faserige Krystallmasse (L., K.). Neutralisationswärme: CAVALIER, *Bl.* [3] 11, 815; 19, 958; *C. r.* 126, 1142; BELUGOU, *C. r.* 126, 1151. Molekulare Leitfähigkeit: CARRÉ, *C. r.* 141, 765; *Bl.* [3] 33, 1315. — $NH_4\cdot C_2H_6O_4P$. Krystalle (CAVALIER, *Bl.* [3] 11, 816; *A. ch.* [7] 18, 463). — $Na\cdot C_2H_6O_4P$. Krystalle (CAV., *Bl.* [3] 11, 816; *A. ch* [7] 18, 462). — $K\cdot C_2H_6O_4P$. Krystalle (CAV., *Bl.* [3] 11, 816; *A. ch.* [7] 18, 462). — $K_2\cdot C_2H_5O_4P + 4H_2O$. Zerfließliche Krystalle (CAV., *A. ch.* [7] 18, 462). — $Ag\cdot C_2H_6O_4P$. Krystalle (CAV., *C. r.* 138, 763). — $Ag_2\cdot C_2H_5O_4P + H_2O$. Blättchen (CHURCH, *J.* 1865, 472). —

$Ca(C_2H_6O_4P)_2$. Krystalle (CAV., *Bl.* [3] 11, 816; *A. ch.* [7] 18, 463). — $Ca \cdot C_2H_5O_4P + 2H_2O$. Blättchen (PELOUZE, *A.* 6, 135). — $Sr(C_2H_6O_4P)_2$. Blättchen (CAV., *Bl.* [3] 11, 816; *A. ch.* [7] 18, 463). — $Ba(C_2H_6O_4P)_2 + H_2O$. Blättchen (CAV., *Bl.* [3] 11, 816; *A. ch.* [7] 18, 463). — $Ba \cdot C_2H_5O_4P + 6H_2O$. Säulen. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 6,72 Tle., bei 40° 9,36 Tle., bei 50° 7,96 Tle., bei 60° 8,08 Tle., bei 80° 4,49 Tle., bei 100° 2,80 Tle. Salz (P., *A.* 6, 133). Krystallisiert bei 100° mit $1H_2O$, bei 50—60° mit $7H_2O$ (CH., *J.* 1865, 472). — $Hg_2 \cdot C_2H_5O_4P + H_2O$. Blättchen (CH., *J.* 1865, 474). — $Pb(C_2H_6O_4P)_2$. Krystalle (CAV., *C. r.* 138, 763). — $Pb \cdot C_2H_5O_4P$ (P., *A.* 6, 136; CAV., *C. r.* 138, 762). — $As_2(C_2H_5O_4P)_3$. Krystalle (CH., *J.* 1865, 473). — $Fe_2(C_2H_5O_4P)_3 + 3H_2O$ (CH., *J.* 1865, 472). — $FeAl(C_2H_5O_4P)_3 + 3H_2O$ (CH., *J.* 1865, 473). — $Fe_3Al(C_2H_5O_4P)_6 + 6H_2O$ (CH., *J.* 1865, 473).

Dimethyläthylester der Phosphorsäure $C_4H_{11}O_4P = C_2H_5 \cdot O \cdot PO(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz des Phosphorsäuredimethylesters und Äthyljodid (WEGER, *A.* 221, 90). — Flüssig. Kp: 203,3° (korr.) (W.). Spez. Gew.: 1,1752 bei 0° (W.). Ausdehnung: $V_t = 1 + 0,0_38681 \cdot t + 0,0_698786 \cdot t^2 + 0,0_877127 \cdot t^3$ (W.). — Beim Verseifen mit Barytwasser entsteht Methyläthylphosphorsäure (LOSSEN, KÖHLER, *A.* 262, 214).

Diäthylester der Phosphorsäure, Diäthylphosphorsäure $C_4H_{11}O_4P = (C_2H_5 \cdot O)_2PO_2H$. *B.* Bei der Einw. von P_2O_5 auf absoluten Alkohol neben $PO_4(C_2H_5)_3$ (VÖGELI, *A.* 69, 183; CAVALIER, *C. r.* 126, 1214; VAN HOVE, *C.* 1909 II, 794). — Die freie Säure zersetzt sich beim Abdampfen. — Neutralisationswärme: CAVALIER, *C. r.* 126, 1214; *Bl.* [3] 19, 959; *A. ch.* [7] 18, 465. Elektrisches Leitvermögen, elektrolytische Dissoziationskonstante: VAN HOVE, *C.* 1909 II, 794. — $Ca(C_4H_{10}O_4P)_2$. Nadeln (V.). — $Ba(C_4H_{10}O_4P)_2$ (v. H.). — $Pb(C_4H_{10}O_4P)_2$. Nadeln. Schmilzt bei 180°. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol (V.; v. H.).

Methyldiäthylester der Phosphorsäure $C_5H_{13}O_4P = (C_2H_5 \cdot O)_2PO \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus $PO_4(CH_3)Ag_2$ und C_2H_5I oder aus $PO_4(C_2H_5)_2Ag$ und CH_3I (LOSSEN, KÖHLER, *A.* 262, 217). — Flüssig. Kp: 208,2°. Spez. Gew.: 1,1228 bei 0°. — Beim Verseifen mit Barytwasser entsteht Methyläthylphosphorsäure.

Triäthylester der Phosphorsäure, Triäthylphosphat $C_6H_{15}O_4P = PO(O \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Beim Erhitzen von diäthylphosphorsaurem Blei (VÖGELI, *A.* 69, 190). Aus C_2H_5I und Ag_3PO_4 (CLERMONT, *A.* 91, 376). Aus $POCl_3$ und $C_2H_5 \cdot ONa$ (LIMPRICHT, *A.* 134, 347). Aus P_2O_5 und absolutem Alkohol (CARIUS, *A.* 137, 121). — Flüssig. Kp: 215° (LIMPRICHT). Siedet bei 203° im Wasserstoffstrome (WICHELHAUS, *A. Spl.* 6, 265). Kp_{9-10}: 98—98,5°; Kp_{760}: 215—216° (ARBUSOW, *B.* 38, 1172; *C.* 1906 II, 749). Kp_{25}: 103°; Kp_{50}: 123°; Kp_{112}: 146°; Kp_{188}: 161°; Kp_{445}: 190°; Kp_{775}: 211,5° (CAVALIER, *A. ch.* [7] 18, 467). D^{12}: 1,072 (LIMPRICHT). D_0^0: 1,0897; D_0^{19}: 1,0725 (A.). D^0: 1,0929; $D^{12,5}$: 1,0785; D^{50}: 1,0214; D^{85}: 1,0044 (CAV.). $n_D^{17,1}$: 1,40674 (ZECCHINI, *G.* 24, [1] 37). — Zersetzt sich bei Einw. von Wasser unter Bildung von Diäthylphosphorsäure (CARIUS). Verseifungsgeschwindigkeit: CAVALIER, *C. r.* 127, 114. — $OP(O \cdot C_2H_5)_3 + PtCl_4$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung des Phosphorigsäuretriäthylesterplatochlorids, sowie auch aus Phosphorsäuretriäthylester und $PtCl_4$ (ROSENHEIM, LÖWENSTAMM, *Z. a. Ch.* 37, 400, 405; vgl. POMEY, *Bl.* [2] 35, 421). Rotgelbe, krystallinische Verbindung. Zerfließlich. — $OP(O \cdot C_2H_5)_3 + PtCl_2Br_2$. *B.* Aus Phosphorigsäuretriäthylesterplatochlorid und Brom (R., L.). Rote Prismen.

Tetraäthylester der Pyrophosphorsäure $C_8H_{20}O_7P_2 = O_3P_2(O \cdot C_2H_5)_4$. *B.* Aus C_2H_5I und pyrophosphorsaurem Silber (CLERMONT, *A.* 91, 375). — D^{17}: 1,172 (CL.); D^{24}: 1,245 (ROSENHEIM, PRITZE, *B.* 41, 2709). Löslich in Benzol, CS_2, CCl_4 und Äther (CAVALIER, *C. r.* 142, 886). Unlöslich in Wasser (R., P.). — Zersetzt sich beim Erhitzen (CL.). Wird durch Wasser allmählich verseift (R., P.).

Diäthylphosphorsäurechlorid $C_4H_{10}O_3ClP = (C_2H_5 \cdot O)_2POCl$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. absol. Alkohol mittels 1 Mol.-Gew. PCl_5 oder 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ (WICHELHAUS, *A. Spl.* 6, 263). Beim Einleiten von Chlor in Phosphorigsäuretriäthylester (W., *A. Spl.* 6, 269). — Flüssig. Zersetzt sich beim Destillieren.

Äthylphosphorsäuredichlorid $C_2H_5O_2Cl_2P = C_2H_5 \cdot O \cdot POCl_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen $POCl_3$ und Alkohol (WICHELHAUS, *A. Spl.* 6, 264). Durch Einleiten von Chlor in das rohe, aus 2 Mol.-Gew. Alkohol und 1 Mol.-Gew. PCl_3 entstehende Diäthylphosphorsäurechlorid (WICHELHAUS, *A. Spl.* 6, 265). Aus $POCl_3$ und Triäthylphosphat bei 11° (CHAMBON, *J.* 1876, 205). — In Wasser unlösliches Öl. Siedet im Wasserstoffstrome bei 167° (W.; vgl. MICHAELIS, *A.* 326, 188). — Zersetzt sich mit Wasser in HCl und Äthylphosphorsäure (WICHELHAUS).

Diäthylphosphorsäurebromid $C_4H_{10}O_3BrP = (C_2H_5 \cdot O)_2POBr$. *B.* Aus Phosphorigsäuretriäthylester und Brom (WICHELHAUS, *A. Spl.* 6, 269). — Nicht flüchtig.

Äthylester der Thiometaphosphorsäure $C_2H_5O_2SP = C_2H_5 \cdot O \cdot POS$. *B.* Bei anhaltendem Behandeln von $(C_2H_5)_3PO_3S$ mit konz. Schwefelsäure (CARIUS, *A.* 119, 301).

Monoäthylester der Thiophosphorsäure, Äthylthiophosphorsäure $C_2H_7O_3SP = C_2H_5 \cdot O \cdot PS(OH)_2$. *B.* Aus $PSCl_3$ und Alkohol (CLOEZ, *J.* **1847/48**, 695; CHEVRIER, *Z.* **1869**, 413). — In Wasser unlösliches und darin untersinkendes Öl; läßt sich nur im Dampfstrome destillieren. — $Ba \cdot C_2H_5O_3SP + {}^1/_2H_2O$ (CL.).

O.O'-Diäthylester der Thiophosphorsäure $C_4H_{11}O_3SP = (C_2H_5 \cdot O)_2PS \cdot OH$. *B.* Das Ag-Salz entsteht neben Äthylnitrat, wenn man Thiophosphorsäuretriäthylester mit $AgNO_3$ in Äther oder Alkohol umsetzt (PISTSCHIMUKA, *B.* **41**, 3857). Das Ag-Salz wird auch erhalten, wenn man Thiophosphorsäuretriäthylester mit Natriumäthylat zur Reaktion bringt und das erhaltene Na-Salz mit $AgNO_3$ umsetzt. — $Ag \cdot C_4H_{10}O_3SP$. Krystalle. F: 82°.

O.O'- oder O.S-Diäthylester der Thiophosphorsäure, Diäthylthiophosphorsäure $C_4H_{11}O_3SP = (C_2H_5 \cdot O)_2PS \cdot OH$ oder $C_2H_5 \cdot O \cdot PO(OH) \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Neben dithiophosphorsaurem Triäthylester bei der Einw. von P_2S_5 auf Alkohol (CARIUS, *A.* **112**, 196). — Ist ein stark sauer reagierendes, zähes Öl. Zerfällt bei starkem Erhitzen unter Bildung von Äthylmercaptan und Phosphorsäure. Die Salze sind sehr beständig.

O.O'.O''-Triäthylester der Thiophosphorsäure $C_6H_{15}O_3SP = (C_2H_5 \cdot O)_3PS$. *B.* Aus $PSCl_3$ und absolutem Alkohol (CARIUS, *A.* **119**, 291). Aus $PSCl_3$ und $C_2H_5 \cdot ONa$ (CHEVRIER, *Z.* **1869**, 413; PISTSCHIMUKA, *B.* **41**, 3855). Aus $PSBr_3$ und Alkohol (MICHAELIS, *B.* **5**, 4). Aus dem Äthylesterdichlorid der Thiophosphorsäure mittels Natriumäthylats (PISTSCHIMUKA, *B.* **41**, 3855). — Farblose, ozonähnlich riechende Flüssigkeit. Kp_{20}: 106°; Kp_{16}: 100° (P.). Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck (P.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (CARIUS, *J.* **1861**, 582). — Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure entsteht Dithiopyrophosphorsäuretetraäthylester (CARIUS, *A.* **119**, 298).

O.O'.S-Triäthylester der Thiophosphorsäure $C_6H_{15}O_3SP = (C_2H_5 \cdot O)_2PO \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Ag-Salz der Diäthylthiophosphorsäure mittels C_2H_5I in Alkohol (PISTSCHIMUKA, *B.* **41**, 3858). — Kp_{16}: 120°.

Tetraäthylester der Dithiopyrophosphorsäure $C_8H_{20}O_5S_2P_2 = (C_2H_5 \cdot O)_2PS \cdot O \cdot PS(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von konzentrierter Schwefelsäure auf Thiophosphorsäuretriäthylester (CARIUS, *J.* **1861**, 585; *A.* **119**, 298). — Nicht unzersetzt siedendes Öl, in Wasser ziemlich löslich. Gibt mit alkoholischem Kali $(C_2H_5)_3KO_5S_2P_2$.

Äthylesterdichlorid der Thiophosphorsäure $C_2H_5OCl_2SP = C_2H_5 \cdot O \cdot PSCl_2$. *B.* Aus Äthylalkohol und $PSCl_3$ (PISTSCHIMUKA, *B.* **41**, 3854). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{30}: 68°. D_0^0: 1,3966.

Diäthylester der Dithiophosphorsäure $C_4H_{11}O_2S_2P = (C_2H_5)_2PHO_2S_2$. *B.* Aus dem Dithiophosphorsäuretrimethylester mittels Kalium- oder Ammoniumsulfhydrats (CARIUS, *A.* **112**, 197). Beim Erhitzen von Dithiophosphorsäuretriäthylester mit Äthylmercaptan im Rohr. — Amorphe farblose Masse; wird in gelinder Wärme zähflüssig.

Triäthylester der Dithiophosphorsäure $C_6H_{15}O_2S_2P = (C_2H_5)_3PO_2S_2$. *B.* Aus P_2S_5 und Alkohol (CARIUS, *A.* **112**, 197). — Mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl. — Durch Behandeln mit alkoholischem Kaliumhydrosulfid entsteht das Kaliumsalz des Dithiophosphorsäurediäthylesters.

Tetraäthylester der Trithiopyrophosphorsäure $C_8H_{20}O_4S_3P_2 = (C_2H_5 \cdot O)_2PS \cdot S \cdot PS(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen auf 40° von 1 Vol. des Bromides $P_2S_3(O \cdot C_2H_5)_3Br$ mit 3 Vol. absol. Alkohol (MICHAELIS, *A.* **164**, 32). Man fällt die Lösung durch Wasser. — Gelbe, nach Terpentinöl riechende Flüssigkeit. Verflüchtigt sich teilweise unzersetzt mit Wasserdämpfen. Spez. Gew.: 1,1892 bei 17°.

Bromid des Trithiopyrophosphorsäuretriäthylesters $C_6H_{15}O_3BrS_3P_2 = (C_2H_5 \cdot O)_2PS \cdot S \cdot PSBr \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Bei allmählichem Eintröpfeln von 100 g $P_2S_3Br_4$ in 70 g absol. Alkohol unter Kühlung (MICHAELIS, *A.* **164**, 30); man fällt die Lösung durch Wasser. — Gelbes Öl. Spez. Gew.: 1,3567 bei 19°. Siedet nicht unzersetzt.

Diäthylester der Tetrathiophosphorsäure $C_4H_{11}S_4P = (C_2H_5 \cdot S)_2PS \cdot SH$. *B.* Bei der Einw. von alkoh. KHS auf Tetrathiophosphorsäuretriäthylester (CARIUS, *A.* **112**, 200).

Triäthylester der Tetrathiophosphorsäure $C_6H_{15}S_4P = (C_2H_5 \cdot S)_3PS$. *B.* Aus Äthylmercaptan (oder besser Quecksilbermercaptid) und P_2S_5 (CARIUS, *A.* **112**, 199). — Hellgelbes Öl. — Beim Behandeln mit alkoholischem KSH entsteht das Kaliumsalz des Tetrathiophosphorsäurediäthylesters.

Tetraäthylester der Pentathiopyrophosphorsäure $C_8H_{20}O_2S_5P_2 = S_3P_2(O \cdot C_2H_5)_2(S \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von Schwefelsäure auf Dithiophosphorsäuretriäthylester (CARIUS, *A.* **119**, 299). Aus dem Bromid $P_2S_3Br_4$ und wäßrigem Alkohol oder besser aus dem (nicht rein erhaltenen) Bromid PS_2Br und Alkohol (MICHAELIS, *A.* **164**, 33). — Bei 71,2° schmelzende Krystalle, die leicht in Dithiodiäthylphosphorsäure $(C_2H_5)_2PHO_2S_2$ übergehen. Spez. Gew.: 1,3175 bei 25°.

Triäthylester der Diselenophosphorsäure $C_6H_{15}O_2Se_2P = (C_2H_5)_3PO_2Se_2$. *B.* Aus P_2Se_5 und absolutem Alkohol (CARIUS, *A.* **124**, 57). — Dickflüssiges, schweres Öl, das allmählich durch Wasser zersetzt wird.

Triäthylester der arsenigen Säure, Triäthylarsenit $C_6H_{15}O_3As = As(O \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Aus C_2H_5I und Silberarsenit (CRAFTS, *Bl.* [2] **14**, 101). Aus $AsCl_3$ und $C_2H_5 \cdot ONa$ (C.). Durch Erhitzen von Kieselsäuretetraäthylester mit As_2O_3 auf 200° (C.). Durch Erhitzen von As_2O_3 mit Alkohol, wobei die Alkoholdämpfe zur Entfernung des gebildeten Wassers über Calciumcarbid geleitet werden (AUGER, *C. r.* **143**, 909). Beim Kochen von As_2O_3 mit absol. Alkohol in Gegenwart von wasserfreiem Kupfersulfat (LANG, MAC KEY, GORTNER, *Soc.* **93**, 1368). — Siedet bei 165—166°. Spez. Gew.: 1,224 bei 0°/4°. — Wird durch Wasser sofort gespalten; eine Äthersäure entsteht dabei nicht. Verbindet sich mit $AsCl_3$ und $AsBr_3$.

Triäthylester der trithioarsenigen Säure $C_6H_{15}S_3As = (C_2H_5 \cdot S)_3As$. *B.* Aus $AsCl_3$ und $C_2H_5 \cdot SNa$ (CLAESSON, *J. pr.* [2] **15**, 209). — Öl. — Zerfällt bei der Destillation in Arsen und $(C_2H_5)_2S_2$.

Triäthylester der Arsensäure, Triäthylarseniat $C_6H_{15}O_4As = AsO(O \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Beim Erhitzen von C_2H_5I mit arsensaurem Silber bei Gegenwart von Äther im Rohr auf 100° (CRAFTS, *Bl.* [2] **14**, 99). — Kp: 235—238°. Spez. Gew.: 1,3264 bei 0°. — Zerfällt mit Wasser in Alkohol und Arsensäure.

Triäthylester der antimonigen Säure $C_6H_{15}O_3Sb = (C_2H_5 \cdot O)_3Sb$. *B.* Man kocht Alkohol mit Sb_2O_3 unter Rückfluß in einem Kolben, der einen mit wasserfreiem $CuSO_4$ gefüllten SOXHLETschen Extraktionsapparat zur Bindung des entstandenen Wassers trägt (MAC KEY, *Soc.* **95**, 606). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{30}: 115—120°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol. — Wird durch Wasser sofort zersetzt.

Triäthoxy-silican, Triäthoxy-monosilan, Silicoorthoameisensäuretriäthylester $C_6H_{16}O_3Si = SiH(O \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Aus $SiHCl_3$ und absolutem Alkohol (FRIEDEL, LADENBURG, *A.* **143**, 123). — Bei 134° siedende Flüssigkeit. Wird von Wasser langsam, von Ammoniak oder Ätzkali unter heftiger Wasserstoffentwicklung zersetzt. Natrium zersetzt den Ester beim Erwärmen quantitativ nach der Gleichung: $4\,SiH(O \cdot C_2H_5)_3 = SiH_4 + 3\,Si(O \cdot C_2H_5)_4$.

Trimethyläthylester der Orthokieselsäure, Trimethyläthylorthosilicat $C_5H_{14}O_4Si = (CH_3 \cdot O)_3Si \cdot O \cdot C_2H_5$. Kp: 133—135°. Spez. Gew.: 1,023 bei 0° (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [4] **9**, 42).

Diäthylester der Kieselsäure, Diäthylsilicat $C_4H_{10}O_3Si = OSi(O \cdot C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedet bei 360°. Spez. Gew.: 1,079 bei 24° (EBELMEN, *A.* **57**, 339; vgl. indes FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [4] **9**, 28).

Dimethyldiäthylester der Orthokieselsäure, Dimethyldiäthylorthosilicat $C_6H_{16}O_4Si = (CH_3 \cdot O)_2Si(O \cdot C_2H_5)_2$. Kp: 143—147° (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [4] **9**, 33).

Methyltriäthylester der Orthokieselsäure, Methyltriäthylorthosilicat $C_7H_{18}O_4Si = CH_3 \cdot O \cdot Si(O \cdot C_2H_5)_3$. Kp: 155—157°; spez. Gew.: 0,989 bei 0° (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [4] **9**, 45).

Tetraäthylester der Orthokieselsäure, Tetraäthylorthosilicat $C_8H_{20}O_4Si = (C_2H_5 \cdot O)_4Si$. *B.* Aus absol. Alkohol und $SiCl_4$ (EBELMEN, *A.* **57**, 334; FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [4] **9**, 10; OGIER, *Bl.* [2] **32**, 118). — Flüssig. Kp: 165,5° (F., C.). D^{20}: 0,933 (E.; F., C.). Molekularbrechungsvermögen: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] **31**, 359. Dielektrizitätskonstante: MATHEWS, *C.* **1906** I, 224. — Wird durch Wasser langsam unter Abscheidung von Kieselsäure zersetzt (E.). Beim Erhitzen mit $POCl_3$ auf 180° entsteht die Verbindung $SiO_6Cl_2P_2$ (STOKES, *Am.* **13**, 244). Beim Erhitzen mit $SiCl_4$ entstehen die Verbindungen $SiCl(O \cdot C_2H_5)_3$, $SiCl_2(O \cdot C_2H_5)_2$ und $SiCl_3(O \cdot C_2H_5)$ (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [4] **9**, 11, 14, 15). Durch $AlCl_3$ entstehen C_2H_5Cl und $(C_2H_5)_2O$ (STOKES, *Am.* **14**, 444). Durch Einw. von Zinkdiäthyl und Natrium entstehen $C_2H_5 \cdot Si(O \cdot C_2H_5)_3$, $(C_2H_5)_2Si(O \cdot C_2H_5)_2$, $(C_2H_5)_3Si \cdot O \cdot C_2H_5$, $Si(C_2H_5)_4$ und $SiH(C_2H_5)_3$ (LADENBURG, *A.* **164**, 301). Liefert mit Phenylmagnesiumbromid den Triäthylester der Orthosilicobenzoesäure $C_6H_5 \cdot Si(O \cdot C_2H_5)_3$ (KHOTINSKY, SEREGENKOW, *B.* **41**, 2948).

Chlor-triäthoxy-silican, Chlor-triäthoxy-monosilan $C_6H_{15}O_3ClSi = (C_2H_5 \cdot O)_3SiCl$. *B.* Beim Erhitzen von Kieselsäuretetraäthylester (3 Mol.) mit $SiCl_4$ (1 Mol.) im Rohr auf 150° (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [4] **9**, 11). Aus äquimolekularen Mengen Kieselsäuretetraäthylester und Acetylchlorid bei 170—180° (F., C.). Bei der Destillation des Kieselsäuretetraäthylesters mit PCl_5 (F., C.). — Flüssig. Kp: 155,7—157°. D^0: 1,0483. Zersetzt sich bei der Einw. von Wasser unter Bildung von HCl und Silicium.

Dichlor-methoxy-äthoxy-silican, Dichlor-methoxy-äthoxy-monosilan $C_3H_8O_2Cl_2Si = SiCl_2(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Siliciumtetrachlorid mit Methylalkohol und Äthylalkohol (KIPPING, LLOYD, *Soc.* 79, 458). — Öl. Kp: 128°.

Dichlor-diäthoxy-silican, Dichlor-diäthoxy-monosilan $C_4H_{10}O_2Cl_2Si = (C_2H_5\cdot O)_2SiCl_2$. *B.* Beim Erhitzen von äquimolekularen Mengen Kieselsäuretetraäthylester und $SiCl_4$ oder beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Chlortriäthoxysilican mit 1 Mol.-Gew. $SiCl_4$ (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [4] 9, 14). — Flüssig. Kp: 136—138°. D°: 1,144.

Trichlor-äthoxy-silican, Trichlor-äthoxy-monosilan $C_2H_5OCl_3Si = C_2H_5\cdot O\cdot SiCl_3$. *B.* Durch längeres Erhitzen von $Si(O\cdot C_2H_5)_4$ oder von $SiCl(O\cdot C_2H_5)_3$ oder von $SiCl_2(O\cdot C_2H_5)_2$ mit überschüssigem $SiCl_4$ (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [4] 9, 15). — Flüssig. Kp: 104° (F., C.). D°: 1,291 (F., C.). Wird durch $AlCl_3$ katalytisch in $SiOCl_2$ und C_2H_5Cl zerlegt (STOKES, *Am.* 14, 440).

Hexaäthyldisilicat $C_{12}H_{30}O_7Si_2 = Si_2O(O\cdot C_2H_5)_6$. *B.* Neben dem Kieselsäuretetraäthylester aus $SiCl_4$ und Alkohol (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [4] 9, 24). Aus Si_2OCl_6 und Alkohol (FRIEDEL, LADENBURG, *A.* 147, 362). — Öl. Kp: 235—237° (F., L.). D°: 1,0196 (F., C.). — Wird die ätherische Lösung mit Ammoniakgas gesättigt, so entstehen $(C_2H_5)_5Si_2O_6(NH_2)$ (im Vakuum bei 280° siedendes Öl) und $(C_2H_5)_4Si_2O_5(NH_2)_2$ (TROOST, HAUTEFEUILLE, *A. ch.* [5] 7, 474).

Verbindung $C_{16}H_{40}O_{12}Si_4 = (C_2H_5\cdot O)_8Si_4O_4$. *B.* Aus dem Oxychlorid $Si_4O_4Cl_8$ und absolutem Alkohol (TROOST, HAUTEFEUILLE, *A. ch.* [5] 7, 472). — Bei 270—290° siedende Flüssigkeit. Spez. Gew.: 1,071 bei 0°. Dampfdichte: 19,54 bei 350°. — Mit Ammoniakgas in ätherischer Lösung erhält man $(C_2H_5\cdot O)_7Si_4O_4(NH_2)$ und $(C_2H_5\cdot O)_6Si_4O_4(NH_2)_2$.

Tetraäthylester der Titansäure $C_8H_{20}O_4Ti = Ti(O\cdot C_2H_5)_4$. *B.* Aus der Verbindung $(C_2H_5\cdot O)_3TiCl + HCl$ (s. u.) mittels Natriumalkoholats (DEMARÇAY, *C. r.* 80, 52). — Krystalle. Wird durch Wasser zersetzt.

Verbindung $C_6H_{16}O_3Cl_2Ti = (C_2H_5\cdot O)_3TiCl + HCl$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. $TiCl_4$ und 4 Mol.-Gew. absol. Alkohol (DEMARÇAY, *C. r.* 80, 52). — Krystalle (aus Alkohol); F: 105° bis 110°. Wird durch Wasser zersetzt. Gibt mit Natriumäthylat $Ti(O\cdot C_2H_5)_4$.

Verbindung $C_6H_{18}O_7ClPTi = (C_2H_5\cdot O)_3TiCl + H_3PO_4$. Vgl. darüber WEHRLIN, GIRAUD, *Bl.* [2] 30, 248.

Monoäthylestertrichlorid der Titansäure $C_2H_5OCl_3Ti = C_2H_5\cdot O\cdot TiCl_3$. *B.* Beim Destillieren von $TiCl_4$ mit Diäthyläther (BEDSON, *A.* 180, 239). — Krystalle. Schmilzt bei 76—78°. Siedet bei 186—188° (korr.).

Äthylester der Metaborsäure, Äthylmetaborat $C_2H_5O_2B = C_2H_5\cdot O\cdot BO$. *B.* Beim Erhitzen von Borsäuretriäthylester mit geschmolzener Borsäure (H. SCHIFF, *A. Spl.* 5, 170, 174). — Sirupöse Flüssigkeit. Zersetzt sich beim Destillieren.

Methyldiäthylester der Borsäure, Methyldiäthylborat $C_5H_{13}O_3B = BO_3(CH_3)(C_2H_5)_2$. *B.* Aus $BO_3\cdot CH_3$ und absolutem Alkohol bei 100° (SCHIFF, *A. Spl.* 5, 197). — Kp: 100° bis 105°. Spez. Gew.: 0,904 bei 0°.

Triäthylester der Borsäure, Triäthylborat $C_6H_{15}O_3B = (C_2H_5\cdot O)_3B$. *B.* Durch Einw. von BCl_3 auf Alkohol (EBELMEN, BOUQUET, *A.* 60, 251). B_2O_3 wird mit absolutem Alkohol 24 Stunden lang im Autoklaven auf 120° erhitzt (SCHIFF, *A. Spl.* 5, 158; COPAUX, *C. r.* 127, 719). Aus Boryldisulfat $(SO_4)_3B_2O_3$ und Alkohol (PICTET, KARL, *Bl.* [4] 3, 1122). Durch Destillation von äthylschwefelsaurem Kalium mit entwässertem Borax (H. ROSE, *J.* 1856, 574; FRANKLAND, *A.* 124, 132). Aus $C_2H_5\cdot O\cdot BF_2$ und Natriumäthylat (GASSELIN, *A. ch.* [7] 3, 44). — *Darst.* Durch Einw. von Alkohol auf Essigborsäureanhydrid (PICTET, GELEZNOW, *B.* 36, 2221). — Bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Brennt mit grüner Flamme. Kp_{760}: 120° (korr.) (S., *A. Spl.* 5, 161); Kp: 119,5° (COPAUX). D°: 0,887; $D^{26,5}$: 0,864 (S., *A. Spl.* 5, 161); D_4^0: 0,88633 (GHIRA, *G.* 23 II, 9). n_D: 1,38076 (G., *G.* 23 I, 456). — Wird durch Wasser rasch in Borsäure und Alkohol zerlegt (E., B.) Bei Einw. von Chlor entsteht eine komplexe Verbindung, welche beim Verseifen Trichloräther $CHCl_2\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$ gibt (COPAUX). Liefert mit PCl_5 $POCl_3$, C_2H_5Cl und B_2O_3 (SCHIFF, *A. Spl.* 5, 216). Durch Einw. von Zinkdiäthyl entsteht Bortriäthyl (F.). — $BO_3(C_2H_5)_3 + C_2H_5\cdot ONa$. Weiße krystallinische Masse, sehr leicht löslich in Wasser unter Zersetzung.

Diäthylesterfluorid der Borsäure $C_4H_{10}O_2FB = (C_2H_5\cdot O)_2BF$. *B.* Aus Borsäuretriäthylester und BF_3 (GASSELIN, *A. ch.* [7] 3, 46). Aus $C_2H_5\cdot O\cdot BF_2$ und Natriumäthylat (G.). — Flüssig. Kp: 78°. D°: 1,054. Raucht an der Luft. Wird von Wasser und Alkalien zerlegt unter Bildung von Alkohol.

Monoäthylesterdifluorid der Borsäure $C_2H_5OF_2B = C_2H_5\cdot O\cdot BF_2$. *B.* Beim Einleiten von BF_3 in absol. Alkohol bis zur Sättigung (GASSELIN, *A. ch.* [7] 3, 41). Aus Borsäuretriäthylester oder aus $(C_2H_5\cdot O)_2BF$ und BF_3 (G.). — Prismen. F: 23°. Kp: 82°.

O-Äthylhydroxylamin, α-Äthylhydroxylamin, Äthoxylamin $C_2H_7ON = C_2H_5\cdot O\cdot NH_2$. *B.* Aus Äthylbenzhydroximsäure-äthylester $C_6H_5\cdot C(:N\cdot OC_2H_5)\cdot O\cdot C_2H_5$ und Salzsäure in wäßr. Alkohol oder Äther auf dem Wasserbade (LOSSEN, ZANNI, *A.* 182, 222; GÜRKE, *A.* 205, 274; vgl. L., *A.* 252, 174, 186, 222). — Stark riechende, brennbare Flüssigkeit. Kp: 68° (G.). Spez. Gew.: 0,8827 bei 7,5° (G.). In jedem Verhältnis mit Wasser, Alkohol und Äther mischbar (G.). Reagiert alkalisch (G.). Natrium wirkt nach einiger Zeit lebhaft unter Bildung von NH_3 ein (G.). In Silberlösung bewirkt Äthylhydroxylamin einen weißen Niederschlag, der beim Kochen unter Gasentwicklung in metallisches Silber übergeht (G.). Überschüssiges Äthylhydroxylamin färbt Kupferlösung azurblau und läßt beim Kochen einen apfelgrünen flockigen Niederschlag ausfallen, ohne daß hierbei, selbst nach dem Zusatz von Kali, Reduktion des Kupferoxyds eintritt (G.).

$C_2H_7ON\cdot HCl$. Schuppige Blätter. F: 128° (G.). Verflüchtigt sich leicht beim Abdampfen der Lösungen (G.). Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure (spez. Gew.: 1,14) auf 150° in C_2H_5Cl, Hydroxylaminsalz und zuletzt in NH_4Cl (G.). Auch bei der trocknen Destillation des Salzes wird NH_4Cl gebildet (G.). — $(C_2H_7ON\cdot HCl)_2\cdot PtCl_4$. Prismatische Krystalle; in Wasser und absolutem Alkohol leicht löslich (LOSSEN, ZANNI). — $C_2H_7ON\cdot H_2SO_4$. Krystallisiert sehr schwer. Äußerst leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol (G.).

N-Äthylhydroxylamin, β-Äthylhydroxylamin $C_2H_7ON = C_2H_5\cdot NH\cdot OH$ s. Syst. No. 381, Monohydroxylamine.

Substitutionsprodukte des Äthylalkohols und ihre funktionellen Derivate.

2.2-Difluor-äthanol-(1), β.β-Difluor-äthylalkohol $C_2H_4OF_2 = CHF_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von 2.2-Difluor-1-brom-äthan mit gelbem HgO ($^1/_2$ Mol.-Gew.) und der $1^1/_2$-fachen Gewichtsmenge Wasser im Rohr auf ca. 160° (SWARTS, *C.* 1903 I, 436; vgl. auch S., *C.* 1903 II, 486; 1908 II, 292). — Farblose Flüssigkeit, im wasserfreien Zustand geruchlos, wasserhaltig im Geruch an Äthylalkohol erinnernd. E.: −28,2°. Kp: 95,5—96°. D^{17}: 1,30839; $D^{22,4}$: 1,2819; $D^{38,4}$: 1,2199. Mischbar in allen Verhältnissen mit Wasser und mit organischen Lösungsmitteln. $n_\alpha^{11,5}$: 1,3345. Gefrierpunkte von Gemischen von Difluoräthylalkohol und Wasser, Assoziation, Oberflächenspannung des Difluoräthylalkohols: S., *C.* 1903 I, 436. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 245,7 Cal. (S., *C.* 1906 II, 1567; *R.* 25, 424). — Brennt unter HF-Entwicklung mit fast farbloser Flamme. CrO_3 und $KMnO_4$ oxydieren zu Difluoressigsäure (S., *C.* 1903 I, 438). Gibt beim Erhitzen mit PbO und Wasser auf 160° CO_2, Wasserstoff, Pb, PbF_2, Glykolsäure und Oxalsäure (S., *C.* 1908 II, 292). Gibt mit Chlor im Sonnenlicht das monomolekulare und das polymere Difluorchloracetylchlorid neben Difluorchloressigsäure, Difluordichlormethan und einer bei ca. 170° siedenden Flüssigkeit (S., *C.* 1907 II, 581; *R.* 27, 128). Mit Phosphor und Brom entstehen $CHF_2\cdot CH_2Br$ und $(CHF_2\cdot CH_2\cdot O)_3PO$ (S., *C.* 1909 I, 1977; *R.* 28, 166). Reagiert mit kaustischem Ätznatron, mit K_2CO_3, CaO und SrO unter Bildung von Alkoholaten (S., *C.* 1903 I, 437). Verbindet sich mit $CaCl_2$. Wird durch ammoniakalische $AgNO_3$-Lösung nicht zersetzt (S., *C.* 1903 I, 438). — $Na\cdot C_2H_3OF_2$. *B.* Durch Einw. von Difluoräthylalkohol auf kaustisches Ätznatron (S., *C.* 1903 I, 437). Weißes, zerfließliches, krystallinisches Pulver, löslich in Alkohol, Wasser. Die wäßr. Lösung rötet Phenolphthalein, doch wird auch umgekehrt eine durch Phenolphthalein gerötete Lösung von NaOH entfärbt, wenn man ihr eine hinreichende Menge Difluoräthylalkohol zusetzt. — K-Derivat. *B.* Durch Zusatz von K_2CO_3 zu einer äther. Lösung von Difluoräthylalkohol (S.). Zerfließliche Krystalle; wird durch H_2O und CO_2 zersetzt.

Methyläther des 2.2-Difluor-äthanols-(1), Methyl-β.β-Difluoräthyl-äther $C_3H_6OF_2 = CHF_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Natriummethylat auf 2.2-Difluor-1-brom-äthan, neben 1.1-Difluor-äthylen (SWARTS, *C.* 1901 II, 804); schwer rein darzustellen. — Kp: 47°. 100 Vol. Wasser lösen 5 Vol. des Äthers. — Liefert bei der Oxydation Difluoressigsäure.

Äthyl-β.β-difluoräthyl-äther, β.β-Difluor-diäthyläther $C_4H_8OF_2 = CHF_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Kali oder Natriumäthylat auf 2.2-Difluor-1-brom-äthan, neben 1.1-Difluor-äthylen (SWARTS, *C.* 1901 II, 804). — Farblose Flüssigkeit von ätherartigem Geruch, deren Reindarstellung nicht völlig gelang. Kp: 66,3—66,7°. D^{18}: 1,039. Ziemlich löslich in Wasser, raucht nicht an der Luft. — Liefert bei der Oxydation Difluoressigsäure.

Bis-β.β-difluoräthyl-phosphorsäure $C_4H_7O_4F_4P = (CHF_2\cdot CH_2\cdot O)_2PO\cdot OH$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht aus Tris-β.β-difluoräthyl-phosphat durch Verseifung mit überschüssiger, gesättigter NH_3-Lösung (SWARTS, *C.* **1909** I, 1977; *R.* **28**, 169). — K^{25}: 62,2 (VAN HOVE, *C.* **1909** II, 794). — $NH_4\cdot C_4H_6O_4F_4P$. Weiße Plättchen (aus alkoh. Lösung durch Äther), leicht löslich in Wasser, Alkohol, unlöslich in Äther (S.). — $Ba(C_4H_6O_4F_4P)_2$. Krystallbüschel (aus alkoh. Lösung durch Äther), leicht löslich in Wasser, heißem Alkohol (S.). — Mercurosalz: weißer krystallinischer Niederschlag (S.).

Tris-β.β-difluoräthyl-phosphat $C_6H_9O_4F_6P = (CHF_2\cdot CH_2\cdot O)_3PO$. *B.* Aus β.β-Difluoräthylalkohol, Brom und Phosphor (SWARTS, *C.* **1909** I, 1977; *R.* **28**, 166). — Sirupöse Flüssigkeit. Kp: 253—255°. — Gibt mit NH_3 das Ammoniumsalz der Bis-β.β-difluoräthylphosphorsäure.

2-Chlor-äthanol-(1), β-Chlor-α-oxy-äthan, β-Chlor-äthylalkohol, Glykolchlorhydrin, Äthylenchlorhydrin $C_2H_5OCl = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von Glykol, das mit Salzsäuregas gesättigt ist, im Rohr (WURTZ, *A.* **110**, 125). Aus Glykol und S_2Cl_2 (CARIUS, *A.* **124**, 257 Anm.; FITTIG, CHANLAROW, *A.* **226**, 326; F., STRÖM, *A.* **267**, 191 Anm.). Aus Glykol und Siliciumtetrachlorid (TAURKE, *B.* **38**, 1668). Aus Äthylen und ClOH (C., *A.* **126**, 197; vgl. BUTLEROW, *A.* **144**, 40). — *Darst.* Man leitet langsam trocknes Salzsäuregas durch auf 148° erhitztes Glykol, wobei das gebildete Chlorhydrin abdestilliert; nach und nach steigert man die Temperatur des Bades auf 160° (LADENBURG, *B.* **16**, 1408; vgl. BOUCHARDAT, *C. r.* **100**, 453). — Kp_{761}: 132°; Kp_{20}: 51—52°. $D^{18,6}$: 1,2005 (HENRY, *J.* **1889**, 1321); D^{0}: 1,24 (H., *B.* **7**, 70 Anm.); D^{0}: 1,2233 (BOU.). Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. — Geht durch Natriumamalgam und Wasser in Alkohol über (LOURENÇO, *A.* **120**, 92). Wird von Chromsäuregemisch zu Chloressigsäure oxydiert (KRIWAXIN, *Z.* **1871**, 265). Entwickelt mit Kali Äthylenoxyd (W., *A.* **110**, 126); Geschwindigkeit der Reaktion mit KOH: PETRENKO-KRITSCHENKO, KONSCHIN, *A.* **342**, 55; *C.* **1906** I, 737. Beim Erhitzen mit Wasser auf 100° entstehen Glykol und Acetaldehyd, beim Erhitzen für sich auf 184° Äthylenchlorid und Acetaldehyd (KRASSUSKI, *C.* **1902** II, 19). Beim Erhitzen mit Brom wurden erhalten: HCl, HBr, $CH_2Br\cdot CH_2Cl$, $CH_2Br\cdot CH_2Br$, $CH_2Br\cdot CH_2\cdot OH$, $CH_2Br\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2Br$ (?), $CH_2Br\cdot CO_2H$, $CHBr_2\cdot CO_2H$ (DEMOLE, *B.* **9**, 556), $CHBr_3$, CBr_4 und Bromal (BOU.). Beim Erhitzen mit HBr entsteht neben $CH_2Br\cdot CH_2Cl$, $CH_2Br\cdot CH_2Br$ und $CH_2Br\cdot CH_2\cdot OH$ noch $CH_2Cl\cdot CH_2Cl$ (D.). Liefert mit Natriumnitrit und HCl Äthylenchloronitrit $CH_2Cl\cdot CH_2\cdot O\cdot NO$ (HENRY, *C.* **1903** I, 436; *R.* **22**, 249). Reagiert mit $SiCl_4$ unter Bildung von $(CH_2Cl\cdot CH_2\cdot O)_4Si$ (T.). Beim Erhitzen mit Kaliumdisulfitlösung auf 180° wird Isäthionsäure gebildet (COLLMANN, *A.* **148**, 107). Beim kurzen Kochen mit KSH in Alkohol entsteht $CH_2(SH)\cdot CH_2\cdot OH$ (CARIUS, *A.* **124**, 258). Durch Erhitzen mit wäßr. Ammoniak entstehen Äthylolamin, Diäthylolamin und Triäthylolamin (KNORR, *B.* **30**, 911). Reagiert mit den Organomagnesiumverbindungen der aromatischen Reihe unter Bildung von primären Aryläthylalkoholen $R\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (GRIGNARD, *C. r.* **141**, 44; *A. ch.* [8] **10**, 26; D. R. P. 164883; *C.* **1905** II, 1751).

Methyläther des 2-Chlor-äthanols-(1), Methyl-β-Chloräthyl-äther $C_3H_7OCl = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Monochlormethyläther durch Zink (FILETI, DE GASPARI, *G.* **27** II, 293). — Farblose Flüssigkeit von chloroformähnlichem Geruch, schwerer als Wasser. Kp: 90—91°. Raucht nicht an der Luft. Wird durch Kochen mit Natrium, mit Zink, mit Chlorzink, durch Erhitzen mit Natriumacetat oder Silberacetat auf 150° nicht verändert.

Äthyl-β-chloräthyl-äther, β-Chlor-diäthyläther $C_4H_9OCl = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von β-Jod-diäthyläther mit Chlor, $SbCl_5$ oder besser mit ClI (HENRY, *Bl.* [2] **44**, 459). — Flüssig. Kp: 107—108°. Spez. Gew.: 1,0572 bei 0°.

β-Chloräthyl-nitrit, Äthylen-chloronitrit $C_2H_4O_2NCl = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot O\cdot NO$. *B.* Durch Zusatz von mäßig konz. Chlorwasserstoffsäure zu einer wäßr. Lösung äquimolekularer Mengen von Glykolchlorhydrin und Natriumnitrit (HENRY, *C.* **1903** I, 436; *R.* **22**, 248). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{764}: 95—96°. D^{20}: 1,221. — Wird durch Acetylchlorid unter NOCl-Entwicklung in Glykolchloracetin verwandelt; Erwärmen mit Äthylalkohol liefert Äthylnitrit und Glykolchlorhydrin.

β-Chloräthyl-nitrat $C_2H_4O_3NCl = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Aus Glykolchlorhydrin und Salpeterschwefelsäure (HENRY, *A. ch.* [4] **27**, 257). — Flüssig. Siedet unzersetzt bei 149—150°. Spez. Gew.: 1,378 bei 21°.

β-Chloräthyl-phosphorige Säure $C_2H_6O_3ClP = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot O\cdot P(OH)_2$. *B.* Durch Einw. von Wasser auf den in Äther unlöslichen Teil des Einwirkungsproduktes von PCl_3 auf Äthylenglykol (CARRÉ, *C. r.* **136**, 757). — Ist Helianthin und Phenolphthalein gegenüber einsäurig. — $Ba(C_2H_5O_3ClP)_2$.

Tetrakis-β-chloräthylester der Orthokieselsäure, Tetrakis-β-chloräthyl-orthosilicat $C_8H_{16}O_4Cl_4Si = (CH_2Cl\cdot CH_2\cdot O)_4Si$. *B.* Aus Glykol und Siliciumtetrachlorid (TAURKE, *B.* **38**, 1668). — Wasserhelle Flüssigkeit. Kp_8: 177—180°.

2.2-Dichlor-äthanol-(1), β.β-Dichlor-äthylalkohol $C_2H_4OCl_2 = CHCl_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Dichloracetaldehyd mit Zinkdiäthyl und Zerlegen der gebildeten Zink-Verbindung durch Wasser (Delacre, *J.* **1887**, 1247). — Flüssig. Kp: 146°. Spez. Gew.: 1,145 bei 15°. Wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Wird von HNO_3 zu Dichloressigsäure oxydiert.

β.β-Dichloräthyl-nitrat $C_2H_3O_3NCl_2 = CHCl_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO_2$. *B.* Aus β.β-Dichloräthylalkohol und Salpeterschwefelsäure (Delacre, *Bl.* [2] **47**, 959). — Kp: 155—156°.

2.2.2-Trichlor-äthanol-(1), β.β.β-Trichlor-äthylalkohol $C_2H_3OCl_3 = CCl_3 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Entsteht in kleiner Menge neben anderen Körpern beim Chlorieren von Alkohol (Altschul, V. Meyer, *B.* **26**, 2756). Durch Einw. von Zinkdiäthyl auf Chloral in Äther und Zers. des Reaktionsproduktes $CCl_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot Zn \cdot C_2H_5$ mit Wasser (Garzarolli-Thurnlackh, *A.* **210**, 64). Beim Kochen von Urochloralsäure (Syst. No. 79) mit verdünnten Mineralsäuren (v. Mering, *H.* **6**, 487). — Tafeln. F: 17,8°. Kp: 151° bei 737 mm. Spez. Gew.: 1,5500 bei 23,3° (G.-T.). Riecht angenehm ätherisch. Sehr hygroskopisch. Wenig löslich in Wasser; in allen Verhältnissen mit Alkohol und Äther mischbar (G.-T.). — Löst sich in Kalilauge (spez. Gew.: 1,25) völlig auf; nach einiger Zeit erfolgt sehr heftige Einwirkung, und es resultieren Chloressigsäure, Trichloräthoxyessigsäure $CCl_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ und wenig Ameisensäure (G.-T.). Wird von rauchender Salpetersäure zu Trichloressigsäure oxydiert (G.-T.). Reduziert in der Wärme Fehlingsche Lösung. Liefert mit PCl_3 das Phosphit $P(O \cdot C_2H_2Cl_3)_3$ und mit PCl_5 das Phosphat $PO(O \cdot C_2H_2Cl_3)_3$ (Delacre, *Bl.* [2] **48**, 787). Wirkt hypnotisch; geht, innerlich eingenommen, in den Harn als Urochloralsäure über (E. Külz, *Ztsch. f. Biol.* **20**, 161). — $Zn(C_2H_2OCl_3)_2$. *B.* Bei Zusatz einer ätherischen Chlorallösung zu dem, durch Vermengen der ätherischen Lösungen von (1 Mol.-Gew.) $(C_2H_5)_2Zn$ und (1 Mol.-Gew.) Chloral gebildeten Körper $CCl_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot Zn \cdot C_2H_5$ (Delacre, *Bl.* [2] **48**, 785). Pulver. Zersetzt sich mit Wasser unter Bildung von Trichloräthylalkohol.

Tris-β.β.β-trichloräthyl-phosphit $C_6H_6O_3Cl_9P = (CCl_3 \cdot CH_2 \cdot O)_3P$. *B.* Aus $CCl_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ und PCl_3 (Delacre, *Bl.* [2] **48**, 787). — Flüssig. Kp: 263°. — Geht an der Luft in den entsprechenden Phosphorsäureester über.

Tris-β.β.β-trichloräthyl-phosphat $C_6H_6O_4Cl_9P = (CCl_3 \cdot CH_2 \cdot O)_3PO$. *B.* Beim Behandeln von $CCl_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ mit PCl_5, erst in der Kälte, dann bei 140°; man gießt den flüssigen Anteil in Wasser und erhitzt die gebildeten Krystalle im Dampfstrome (Delacre, *Bl.* [2] **48**, 787). — Krystalle. F: 73—74°. Sublimiert unzersetzt. Sehr leicht löslich in Äther, wenig in Ligroin.

2-Brom-äthanol-(1), β-Brom-äthylalkohol, Glykolbromhydrin $C_2H_5OBr = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus Glykol und $C_2H_4Br_2$ bei 115—120°, neben Polyäthern (Lourenço, *A. ch.* [3] **67**, 284). Aus Glykol und HBr im Rohr bei 100° (Henry, *J.* **1872**, 304). Aus 3 Mol.-Gew. Glykol und 1 Mol.-Gew. PBr_3 (Demole, *B.* **9**, 48 Anm.). Aus $CH_2I \cdot CH_2 \cdot OH$ und Brom (H., *J.* **1889**, 1321). — *Darst.* Aus Äthylen und HBrO (60°/₀ Ausbeute) (Mokijewski, *C.* **1899** I, 591). Durch Erhitzen von Äthylenbromacetin $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ mit Methylalkohol (H., *C.* **1901** I, 1356; *R.* **20**, 249). — Kp_{20}: 63—64° (H., *J.* **1889**, 1321); Kp_{750}: 149—150° (korr.); D^{17}: 1,685 (H., *C.* **1901** I, 1356; *R.* **20**, 251). — Gibt bei der Einw. von Zinkstaub in Alkohol Äthylen.

Äthyl-β-bromäthyl-äther, β-Brom-diäthyläther $C_4H_9OBr = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Glykolmonoäthyläther und PBr_3 (E. Schmidt, Wagner, *A.* **337**, 60). Aus β-Joddiäthyläther und Brom (Henry, *J.* **1885**, 1163). — Kp: 127—128° bei 755 mm. Spez. Gew.: 1,3704 bei 0°.

β-Bromäthylschwefelsäure $C_2H_5O_4BrS = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$. Es liegen folgende Angaben vor:

Wroblewsky (*Z.* **1868**, 563) erhielt durch Einw. von SO_3 auf Äthylenbromid eine Säure $C_2H_5O_4BrS$. — Das Bariumsalz $Ba(C_2H_4O_4BrS)_2$ dieser Säure krystallisiert aus Wasser in Schuppen (Wr.); es ist in Wasser löslich und zersetzt sich bei anhaltendem Kochen mit Wasser unter Abscheidung von $BaSO_4$, ohne daß Glykol gebildet wird (Beilstein, Wiegand, *B.* **15**, 1370). — Das Bleisalz $Pb(C_2H_4O_4BrS)_2 + 3H_2O$ krystallisiert in Schuppen, ist in Wasser sehr leicht löslich und scheidet beim Kochen $PbSO_4$ ab (Wr.).

Beilstein, Wiegand (*B.* **15**, 1369) erhielten durch Erhitzen von Äthylenbromid mit Silbersulfat und Wasser eine Säure $C_2H_5O_4BrS$, deren Bariumsalz $Ba(C_2H_4O_4BrS)_2$ in Wasser sehr leicht löslich ist und schon bei gelindem Erwärmen unter Bildung von HBr, $BaSO_4$ und Glykol zersetzt wird.

Bis-β-bromäthyl-sulfat $C_4H_8O_4Br_2S = (CH_2Br \cdot CH_2)_2SO_4$. *B.* Beim Erwärmen von Äthylenbromid mit Silbersulfat und Benzol (Beilstein, Wiegand, *B.* **15**, 1369). — Schweres, nicht unzersetzt siedendes Öl. Unlöslich in Wasser, löslich in Benzol und Äther. — Liefert beim Kochen mit Wasser β-Bromäthylschwefelsäure und dann HBr, H_2SO_4 und Glykol.

β-Bromäthyl-nitrat $C_2H_4O_3NBr = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO_2$. *B.* Aus β-Bromäthylalkohol und Salpeterschwefelsäure (Henry, *A. ch.* [4] 27, 259). — Kp: 164—165°. Spez. Gew.: 1,735 bei 8°.

2.2-Dibrom-äthanol-(1), β.β-Dibrom-äthylalkohol $C_2H_4OBr_2 = CHBr_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus Brom-äthylen C_2H_3Br und einer 7—8%igen Lösung von HBrO, neben anderen Stoffen (s. S. 189 bei Brom-äthylen) (Demole, *B.* 9, 49). — Flüssig. Kp: 179—181°. Spez. Gew.: 2,35 bei 0°. In Alkohol leicht löslich, wenig in kaltem Wasser, mehr in heißem. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Zerfällt mit alkoholischem Kali in Bromäthylenoxyd C_2H_3OBr und HBr.

2-Jod-äthanol-(1), β-Jod-äthylalkohol, Glykoljodhydrin $C_2H_5OI = CH_2I \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus Glykol und Jodwasserstoffgas unter Kühlung (Simpson, *A.* 113, 122). Durch Kochen von Glykolchlorhydrin mit KI (Butlerow, Ossokin, *A.* 144, 42) oder NaI in Alkohol (Henry, *B.* 24 Ref., 75). Durch Erhitzen von Äthylenbromacetin $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ mit NaI und Methylalkohol (H., *C.* 1901 I, 1356; *R.* 20, 253). Durch kurzes Kochen von Quecksilberäthanoljodid $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot HgI$ mit wäßr. Jod-Jodkalium-Lösung (Sand, *B.* 34, 1388). — Kp_{25}: 85°. Siedet nicht unzersetzt bei 176—177° (H., *B.* 24 Ref., 75). D^{20}. 2,905 (H., *C.* 1901 I, 1357; *R.* 20, 254). In Wasser ziemlich löslich (B., O.). — Entwickelt bei vorsichtigem Erhitzen mit $Pb(OH)_2$ fast quantitativ Acetaldehyd (Chabon, Paix-Séailles, *C. r.* 130, 1408). Gibt mit $Zn(CH_3)_2$ Isopropylalkohol und mit $Zn(C_2H_5)_2$ sek.-Butylalkohol (B., O., *A.* 145, 259; vgl. Ch., P.-S.). Liefert mit Silbernitrit β-Nitroäthylalkohol (Demuth, V. Meyer, *A.* 256, 29).

Methyl-β-jodäthyl-äther $C_3H_7OI = CH_2I \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Äthylenjodid und Methylalkohol auf ca. 100° im Rohr, neben anderen Produkten (Karvonen, *B.* 42, 690). — Betäubend und angenehm süßlich riechendes Öl von brennend süßem Geschmack. Kp_{750}: 137,8°. D_4^{15}: 1,8322. Schwer löslich in Wasser. Bleibt am Licht lange farblos.

Äthyl-β-jodäthyl-äther, β-Jod-diäthyläther $C_4H_9OI = CH_2I \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Glykolmonoäthyläther und PI_3 (Demole, *B.* 9, 746). Durch Erhitzen von Äthylenjodid mit Alkohol auf 70—75° (Baumstark, *B.* 7, 1172). — Senfölartig riechende Flüssigkeit. Kp: 154—155° (B., D.). D^0: 1,6924 (Henry, *C. r.* 100, 1008); D_4^{15}: 1,6698 (Karvonen, *B.* 42, 692). — Gibt mit Natriumäthylat Glykol-diäthyläther und Vinyläthyläther (H.).

β.β'-Dijod-diäthyläther $C_4H_8OI_2 = (ICH_2 \cdot CH_2)_2O$. *B.* Durch Kochen von $(IHg \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2O$ mit wäßr. Jod-Jodkalium-Lösung (Sand, *B.* 34, 1391, 2908). — Schweres Öl; nicht unzersetzt destillierbar; riecht süßlich. — Liefert beim Erhitzen mit 25%igem Ammoniak neben anderen Produkten eine vom Morpholin sich ableitende V e r b i n d u n g $(O[CH_2 \cdot CH_2]_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2O$ oder $O[CH_2 \cdot CH_2]_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ [Pikrat: Gelbe Nadeln aus Methylalkohol; F: 123°] (S., *B.* 34, 2909).

2-Nitro-äthanol-(1), β-Nitro-äthylalkohol $C_2H_5O_3N = O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus $CH_2I \cdot CH_2 \cdot OH$ in ätherischer Lösung durch Einw. von $AgNO_2$ (Demuth, V. Meyer, *A.* 256, 29; Henry, *R.* 16, 252; *C.* 1898 I, 192). — Farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch und Geschmack; erstarrt bei —80° nicht. Kp_{35}: 119—120°; Kp_{765}: 194°. D^{15}: 1,270. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Wasser (H.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und HCl β-Aminoäthylalkohol (H., *B.* 33, 3169). Salpetrige Säure erzeugt Methylnitrolsäure und Glykolsäure (D., V. M.). Die Natriumverbindung liefert mit Benzoldiazoniumchlorid Benzolazonitrooxyäthan $C_6H_5 \cdot NH \cdot N{:}C(NO_2) \cdot CH_2 \cdot OH$ (s. Syst. No. 2044) (D., V. M.). — $Na \cdot C_2H_4O_3N$. *B.* Aus β-Nitroäthylalkohol und alkoh. Natron (D., V. M.). Bei der Einw. von alkoh. Natriumäthylat oder metallischem Natrium auf die ätherische Lösung von β-Nitroäthylalkohol (H., *C.* 1899 I, 1154; *R.* 18, 264). Körniges Pulver. Verpufft bei 120°. Leicht löslich in Wasser. Wird von Äthyljodid nicht angegriffen (D., V. M.).

Äthyl-β-nitroäthyl-äther, β-Nitro-diäthyläther $C_4H_9O_3N = NO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen von β-Joddiäthyläther mit Silbernitrit (Henry, *C.* 1899 I, 1154; *R.* 18, 259). — Farblose Flüssigkeit von scharfem Geruch und bitterem Geschmack. Kp_{760}: 178°. D^{16}: 1,148.

2-Brom-2-nitro-äthanol-(1) $C_2H_4O_3NBr = O_2N \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Bei der Kondensation einer wäßrigen 40%igen Formaldehydlösung mit Bromnitromethan unter Zusatz eines Stückchens K_2CO_3 (neben anderen Produkten) (Maas, *C.* 1899 I, 179; *R.* 17, 386). — Gelbliche, die Schleimhäute reizende Flüssigkeit. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Kp_{35}: 147—148°. D^{10}: 2,084. n: 1,52952.

2-Brom-2-nitro-äthyl-nitrat $C_2H_3O_5N_2Br = O_2N\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Beim Eintragen kleiner Portionen des 2-Brom-2-nitro-äthanols-(1) in ein Gemisch von 2 Tln. HNO_3 und 3 Tln. H_2SO_4 (MAAS, *C.* 1899 I, 179; *R.* 17, 389). — Flüssig. D^{11}: 2,438.

2.2-Dinitro-äthanol-(1), β.β-Dinitro-äthylalkohol $C_2H_4O_5N_2 = (O_2N)_2CH\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Das Kaliumsalz der aci-Form $KO_2N:C(NO_2)\cdot CH_2\cdot OH$ entsteht bei der Einw. von Formaldehyd auf Dinitromethankalium (DUDEN, PONNDORF, *B.* 38, 2033). — Der aus dem Kaliumsalz durch Schwefelsäure abgeschiedene β.β-Dinitroäthylalkohol bildet ein farbloses Öl; leicht löslich in Wasser, löslich in Äther; ätzt die Haut wie konz. Salpetersäure, trübt sich beim Stehen nach einigen Stunden unter allmählicher Bildung einer dicklichen Gallerte. — Beim Erhitzen der wäßr. Lösung entsteht unter Entwicklung von CO_2 und NO die Verbindung $C_3H_2O_7N_4$ (s. u.). Das Kaliumsalz zerfällt beim Erhitzen auf 90—110° in Formaldehyd und Dinitromethankalium. Es spaltet auch beim Kochen seiner wäßr. Lösung Formaldehyd ab. — $NH_4\cdot C_2H_3O_5N_2$. — $K\cdot C_2H_3O_5N_2$. Citronengelbe Platten, löslich in etwa 6 Tln. Wasser bei Zimmertemperatur.

Verbindung $C_3H_2O_7N_4$. *B.* Beim Kochen der wäßr. Lösung des β.β-Dinitroäthylalkohols (DUDEN, PONNDORF, *B.* 38, 2034). — Krystalle (aus Benzol). F: 190° (Zers.). In Alkali mit roter Farbe löslich.

Methyl-β.β-dinitroäthyl-äther $C_3H_6O_5N_2 = (O_2N)_2CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Das Kaliumsalz $CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot C(NO_2):NO\cdot OK$ entsteht bei der Einw. von methylalkoh. Kali auf 1.1.1-Trinitroäthan (MEISENHEIMER, *B.* 36, 436). Es bildet sich auch aus Methyl-β-brom-β.β-dinitro-äthyl-äther und KI in wäßr. Methylalkohol (M.). — Schwach salpetrigsäureartig riechendes Öl. Kp_7: 84°. Bei Luftabschluß längere Zeit unzersetzt haltbar; geht an der Luft langsam in ein amorphes, in NaOH mit roter Farbe lösliches Prod. über. — Liefert bei der Reduktion mit Sn + HCl unter Kühlung und darauf folgendem Kochen des Reaktionsproduktes mit Ag_2O das Silbersalz der Methylätherglykolsäure (M., SCHWARZ, *B.* 39, 2547). — $K\cdot C_3H_5O_5N_2$. Hellgelbe Nadeln; zersetzt sich bei 162°, sowie bei längerer Einw. des Lichtes; leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Methylalkohol (M.).

Äthyl-β.β-dinitroäthyl-äther, β.β-Dinitro-diäthyläther $C_4H_8O_5N_2 = (O_2N)_2CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. MEISENHEIMER, SCHWARZ, *B.* 39, 2543. — *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus 1.1.1-Trinitroäthan bei der Einw. von Kaliumäthylat in Alkohol (HANTZSCH, RINCKENBERGER, *B.* 32, 637; MEISENHEIMER, SCHWARZ, *B.* 39, 2546). — Fast farbloses Öl. Kp_{11}: 100°. Schwerer als Wasser. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Mitteln außer in Ligroin (M., SCH.). — Zersetzt sich in geschlossenen Gefäßen sehr langsam unter Abspaltung von Stickoxyden (M., SCH.). Das Kaliumsalz liefert mit Bromwasser β-Brom-β.β-dinitro-diäthyläther (M., SCH.). — $K\cdot C_4H_7O_5N_2$ (H., R.; M., SCH.). Hellgelbe Nadeln aus Alkohol; sehr leicht löslich in heißem Wasser; schwer in kaltem Wasser; sehr wenig in Alkohol. Wird durch Kochen mit alkoh. Kalilauge nicht verändert. — $Ag\cdot C_4H_7O_5N_2$ (H., R.).

Methyl-[β-brom-β.β-dinitro-äthyl]-äther $C_3H_5O_5N_2Br = (O_2N)_2CBr\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des Methyl-β.β-dinitro-äthyl-äthers und Bromwasser (MEISENHEIMER, *B.* 36, 437). — Flüssig. Kp_7: 84°. Sehr beständig. — Liefert mit KI unter Abscheidung von Jod das Kaliumsalz des Methyl-β.β-dinitro-äthyl-äthers zurück.

Äthyl-[β-brom-β.β-dinitro-äthyl]-äther, β-Brom-β.β-dinitro-diäthyläther $C_4H_7O_5N_2Br = (O_2N)_2CBr\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des β.β-Dinitro-diäthyläthers durch Einw. von Bromwasser (MEISENHEIMER, SCHWARZ, *B.* 39, 2547). — Fast farbloses Öl. Kp_{13}: 103—104°. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, sonst leicht löslich. — Durch wäßr. oder alkoh. Kalilauge wird das Kaliumsalz des β.β-Dinitro-diäthyläthers zurückgebildet.

2-Azido-äthanol-(1), 2-Triazo-äthanol-(1), β-Triazo-äthylalkohol $C_2H_5ON_3 = N_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus 30 g Natriumazid und 80 g Äthylenchlorhydrin bei 48-stdg. Erhitzen auf dem Dampfbade (FORSTER, FIERZ, *Soc.* 93, 1867). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{8}: 60°; D_{4}^{24}: 1,149 (Fo., FI.); $D^{24,9}$: 1,1435; $n_D^{24,9}$: 1,45778; $n_\alpha^{24,9}$: 1,45488; $n_\gamma^{24,9}$: 1,47095 (PHILIP, *Soc.* 93, 919). Mit Wasser mischbar (Fo., FI.). — Wird erst beim Kochen mit konz. Kalilauge zersetzt. $SnCl_2$ und HCl reduzieren zu β-Aminoäthylalkohol (Fo., FI.).

Schwefelanalogon des Äthylalkohols und seine Derivate (ferner entsprechende Selen- und Tellur-Verbindungen).

Äthanthiol, Äthylmercaptan $C_2H_6S = CH_3\cdot CH_2\cdot SH$. *B.* Aus Alkohol durch Einw. von Schwefelphosphor (KEKULÉ, *A.* 90, 311). Aus KHS und C_2H_5Cl (REGNAULT, *A.* 34, 25). Aus äthylschwefelsaurem Barium und $Ba(SH)_2$ (ZEISE, *A.* 11, 1). Man erhitzt mit SO_2 gesättigten, absoluten Alkohol im Rohre; daneben entstehen Äthylschwefelsäure und

Diäthyläther (ENDEMANN, *A.* 140, 336; PAGLIANI, *B.* 11, 155). Durch Erhitzen von trocknen Äthylestern ein- oder zweibasischer Säuren (z. B. Ameisenäthylester, Essigsäureäthylester, Benzoesäureäthylester, Bernsteinsäurediäthylester) mit NaSH in absolut-alkoh. Lösung auf 180° (AUGER, BILLY, *C. r.* 136, 556). Durch Reduktion von Äthan-sulfochlorid mit Zink und verdünnter Schwefelsäure (C. VOGT, *A.* 119, 152). Entsteht neben Diäthyldisulfid, wenn man Äthylmagnesiumjodid mit Schwefel in absol. Äther umsetzt und das Reaktionsprodukt mit Wasser zersetzt (WUYTS, COSYNS, *Bl.* [3] 29, 689).

Darst. Man gießt allmählich 1 l absol. Alkohol in ein Gemisch aus 500 ccm Vitriolöl und 500 ccm rauchender Schwefelsäure, gibt nach dem Erkalten Eis hinzu und gießt die Flüssigkeit in eine kalte Lösung von 4 kg krystallisierter Soda. Diese schwach alkalische Lösung von äthylschwefelsaurem Natrium wird durch Eindampfen vom meisten Glaubersalz befreit und dann aus dem Wasserbade mit KSH (dargestellt durch Sättigen der Lösung von 800 g KOH in 1600 g H_2O mit H_2S) destilliert. Das überdestillierte Öl wird durch HgO vom H_2S befreit, dann in konz. Kalilauge gelöst, das ungelöste Diäthylsulfid abgehoben und die Lösung durch HCl oder H_2S gefällt (KLASON, *B.* 20, 3411; vgl. LIEBIG, *A.* 11, 14).

Durchdringend lauchartig riechende Flüssigkeit. — F: —144,4° (CARRARA, COPPADORO, *G.* 33 I, 343). — $Kp_{759,2}$: 37° (VESPIGNANI, *G.* 33 I, 76). $Kp_{760,15}$: 37° (FERRETTO, *G.* 30 I, 297). Kp_{761}: 36,2—36,8° (korr.) (NASINI, *B.* 15, 2881). — D_4^{0}: 0,83907 (N.). D_4^{21}: 0,8380 (V.). — Sehr wenig löslich in Wasser (ZEISE, *A.* 11, 5). Viscosität der Mischungen mit Äthylalkohol: DUNSTAN, *Soc.* 85, 820; *Ph. Ch.* 49, 592. Wirkt auf Salze ionisierend (WALDEN, *Ph. Ch.* 54, 201). — n_α^{20}: 1,42769; n_D^{20}: 1,43055; n_γ^{20}: 1,4445 (N., *B.* 15, 2882). — Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* 66, 388. — Molekulare Verbrennungswärme für flüssiges Äthylmercaptan bei konstantem Druck im Falle der Entstehung verdünnter Schwefelsäure: 517,2 Cal. (BERTHELOT, *C. r.* 132, 55; *A. ch.* [7] 22, 323). Molekulare Verbrennungswärme für Äthylmercaptandampf bei konstantem Druck im Falle der Entstehung gasförmiger schwefliger Säure: 455,65 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* 52, 343). Kritische Konstanten: FERRETTO, *G.* 30 I, 298; VESPIGNANI, *G.* 33 I, 77.

Äthylmercaptan wird von wäßrigem Alkali gelöst, durch Säuren daraus wieder gefällt. Es gibt mit Salpetersäure (D: 1,23) Diäthyldisulfoxyd; bei der Einw. von konz. Salpetersäure entsteht Äthansulfonsäure (KOPP, *A.* 35, 343). Beim Schütteln der alkalischen Lösung von Äthylmercaptan mit Schwefel entsteht Diäthyldisulfid neben anderen Produkten (HOLMBERG, *A.* 359, 82). Diäthyldisulfid entsteht ferner aus Äthylmercaptan bei der Einw. von SCl_2, $SOCl_2$ und SO_2Cl_2 in äther. Lösung (HOLMBERG, *A.* 359, 87), bei der Einw. von konz. Schwefelsäure (ERLENMEYER, LISENKO, *J.* 1861, 590), sowie aus Natriummercaptid beim Erhitzen mit $SOCl_2$ auf 150° (PRINZ, *A.* 223, 377) oder beim Eintragen von Jod in die wäßr. Lösung (KEKULÉ, LINNEMANN, *A.* 123, 276) und aus Äthylmercaptan in alkal. Lösung durch Eintragen von $C_2H_5\cdot SO_2Cl$ (OTTO, *B.* 24, 715) oder Aufkochen mit Hydroxylamin (FASBENDER, *B.* 21, 1471). S_2Cl_2 führt Äthyl-mercaptan in Diäthyl-tetrasulfid über (KLASON, *J. pr.* [2] 15, 214). Brom wirkt nach der Gleichung: $C_2H_5\cdot SH + 3Br = C_2H_5Br + HBr + BrS$ (FRIEDEL, LADENBURG, *A.* 145, 189). Das Kaliumsalz des Äthylmercaptans gibt mit CO_2 in alkoh. Lösung Kaliumäthylcarbonat, Äthylmercaptan und K_2CO_3, mit Kohlenoxysulfid in alkoh. Lösung Äthylmercaptan und Kaliumäthylthiocarbonat, mit COS in wäßr. Lösung Äthylmercaptan, $KHCO_3$ und H_2S (HOLMBERG, *J. pr.* [2] 73, 241). Beim Erhitzen von Äthylmercaptan mit Perchloräthylen und Natriumäthylat entsteht die Verbindung $(C_2H_5\cdot S)_2C:C(S\cdot C_2H_5)_2$, s. Syst. No. 96 (KL., *J. pr.* [2] 15, 213). Äthylmercaptan reagiert auf Aldehyde und Ketone in Gegenwart von HCl unter Bildung von Mercaptalen $R\cdot CH(S\cdot C_2H_5)_2$ bezw. Mercaptolen $RR'C(S\cdot C_2H_5)_2$ (BAUMANN, *B.* 18, 883). Liefert mit freier Ameisensäure, Äthylformiat oder Formamid den Orthotrithioameisensäureäthylester (H., *B.* 40, 1741). Liefert mit Benzonitril und Chlorwasserstoffgas den Benziminothioäthyläther (BERNTHSEN, *A.* 197, 341).

Äthylmercaptan wird zur Darst. der Schlafmittel „Sulfonal" und „Trional" gebraucht und für diese Zwecke fabrikmäßig gewonnen.

Äthylmercaptan gibt mit einer verdünnten alkoholischen Lösung von $FeCl_3$ eine wenig beständige Blaufärbung (RATHKE, *A.* 161, 148).

Hydrat $C_2H_6S + 18H_2O$. *B.* Aus Äthylmercaptan und Wasser unterhalb 8° (KLASON, *J. pr.* [2] 15, 194). Nadeln. Unlöslich in Wasser und in Äthylmercaptan. Hält sich in verschlossenen Gefäßen bei einer Temp. von 12—14° mehrere Tage unverändert.

Metallverbindungen des Äthylmercaptans, Mercaptide.

$Na\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylmercaptan in Äther mittels Natriums (KLASON, *J. pr.* [2] 15, 196). Aus Äthylmercaptan und Natriumalkoholat (K.). Undeutlich krystallisierte Masse (aus Alkohol) (K., *J. pr.* [2] 15, 201). In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Zersetzt sich in Berührung von Wasser oder Alkohol, besonders beim Erwärmen unter Bildung von Äthylmercaptan. Kann in indifferenten Gasen ohne Zers. auf 200° erhitzt

werden. Zerfällt bei höheren Temperaturen in Diäthylsulfid und Schwefelnatrium. Bei der Einw. von Luft oder Sauerstoff in Gegenwart von Wasser oder Alkohol entsteht Diäthyldisulfid. Trockne Luft oxydiert das Natriummercaptid langsam bei gewöhnlicher Temp., schneller beim Erhitzen auf 100—120° zu äthansulfinsaurem Natrium. — $Cu(S\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von Äthylmercaptan auf eine Lösung von Kupfersulfat und Natriumacetat (K., *B.* 20, 3412). Hellgelbes, amorphes Pulver.

$Zn(S\cdot C_2H_5)_2$. Undeutlich krystallinisch (K., *J. pr.* [2] 15, 204). — $Cd(S\cdot C_2H_5)_2$ (K., *J. pr.* [2] 15, 205). — $Hg(S\cdot C_2H_5)_2$ (Quecksilber-mercaptid). *B.* Aus Mercaptan durch HgO oder besser $Hg(CN)_2$ (K., *J. pr.* [2] 15, 205). Blättchen aus Alkohol (Otto, *B.* 15, 125). F: 76—77° (Otto, *B.* 13, 1290 Anm. 1; 15, 125 Anm. 2). Löslich in 12 bis 15 Tln. kochendem Alkohol (Liebig, *A.* 11, 17). Zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol auf 190° glatt in Quecksilber und Diäthyldisulfid (Otto, *B.* 13, 1289). Wird von Salzsäure zersetzt (K., *B.* 20, 3412; vgl. dazu K., *J. pr.* [2] 67, 3). Wird durch Salpetersäure in das Nitrat $O_2N\cdot Hg\cdot S\cdot C_2H_5$ übergeführt (Hofmann, Rabe, *Z. a. Ch.* 17, 26). Gibt durch Einw. von C_2H_5I je nach den Bedingungen die Verbindungen $IHg\cdot SC_2H_5$ oder $HgI_2+IS(C_2H_5)_3$ und $HgI_2+2IS(C_2H_5)_3$ (H., R., *Z. a. Ch.* 14, 295; 17, 26). — Verbindung von Quecksilbermercaptid mit Jodoform $[Hg(S\cdot C_2H_5)_2]_3+CHI_3$. Nadeln. F: 85,5° (Jackson, Oppenheim, *B.* 8, 1033). — $ClHg\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Fällen einer alkoholischen Mercaptanlösung mit $HgCl_2$ (Debus, *A.* 72, 18). Blättchen. — $BrHg\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Quecksilbermercaptid mit Äthylbromid unter Druck auf 40—50° (H., R., *Z. a. Ch.* 17, 29). Farblose Täfelchen; sintert bei 202—203°. Gibt unter absol. Alkohol oder Äther bei der Behandlung mit Ammoniakgas die amorphe Verbindung $(BrHg\cdot S\cdot C_2H_5)_2+NH_3$ (H., R., *Z. a. Ch.* 17, 33). — $IHg\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Beim gelinden Erwärmen von Quecksilbermercaptid und viel Äthyljodid (H., R., *Z. a. Ch.* 17, 27). Weißgelber, krystallinischer Niederschlag. F: 189°. Sehr beständig gegen Wasser und Alkohol. — $O_2N\cdot Hg\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. nitroser Dämpfe auf eine alkoholische Lösung von Quecksilbermercaptid (H., R., *Z. a. Ch.* 17, 31). Aus $HgNO_3$ und Quecksilbermercaptid (H., R.). Bei der Oxydation von Quecksilbermercaptid mit konzentrierter Salpetersäure (H., R.). Pulvriger, weißer, unlöslicher Niederschlag. Wird von rauchender Salpetersäure zu Äthansulfonsäure oxydiert. Gibt unter absol. Alkohol bei der Behandlung mit Ammoniakgas die Verbindung $O_2N\cdot Hg\cdot S\cdot C_2H_5+NH_3$. (Plättchen).

$Tl\cdot S\cdot C_2H_5$. Gelber Niederschlag. Wird leicht durch Säuren zersetzt (K., *J. pr.* [2] 15, 202).

$Cl_2Ti(S\cdot C_2H_5)_2+2HCl$. Vgl. darüber Demarçay, *Bl.* [2] 20, 132. — $Cl_3Ti\cdot S\cdot C_2H_5+HCl$. Vgl. darüber Demarçay, *Bl.* [2] 20, 132. — $Sn(S\cdot C_2H_5)_4$. *B.* Aus $SnCl_4$ in CS_2 mittels Äthylmercaptans (K., *J. pr.* [2] 15, 208). Dickes Öl. Zerfällt beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Zinnoxyd. Zersetzt sich bei der trocknen Destillation in Zinn und Diäthyldisulfid. — Bleimercaptid. Gelbe Blättchen. F: 150° (Otto, *B.* 13, 1290). Zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol auf 190° in PbS und Diäthylsulfid.

Verbindung $C_2H_6S+SbCl_3$. Öl (K., *J. pr.* [2] 15, 210). — $Bi(S\cdot C_2H_5)_3$. *B.* Aus Äthylmercaptan mittels einer Lösung von Wismutnitrat (K., *J. pr.* [2] 15, 209). Gelbe Nadeln. F: 79°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther.

Verbindung $(ON)_2Fe\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Man übergießt die alkoholische Lösung des Salzes $Fe(NO)_2SK$ mit viel C_2H_5I, destilliert das überschüssige Äthyljodid rasch ab, wäscht den Rückstand nacheinander mit Wasser und wäßrigem Alkohol und krystallisiert ihn dann aus Benzol um (Pavel, *B.* 15, 2607). Bei 8-stdg. Einleiten von NO in ein Gemisch aus 150 g Eisenvitriol (gelöst in wenig Wasser), 60 g Kalilauge und 25 g Mercaptan (Hofmann, Wiede, *Z. a. Ch.* 9, 300). Schwarze, glänzende, monokline (Tenne, *B.* 15, 2607) Krystalle. F: 78° (P.). Verpufft bei stärkerem Erhitzen (P.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in absolutem Alkohol, Äther und CCl_4 (H., W.). Wird von Kalilauge, Salz- oder Schwefelsäure nicht angegriffen (P.). Salpetersäure wirkt lebhaft oxydierend ein und erzeugt Äthansulfonsäure und Diäthylsulfon neben anderen Produkten (P.). — $Co(S\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus essigsaurem Kobaltoxydul und Äthylmercaptan (K., *J. pr.* [2] 15, 203). Schleimiger Niederschlag. — $Ni(S\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Äthylmercaptan mittels einer ammoniakalischen Lösung von $NiCl_2$ (K., *J. pr.* [2] 15, 203). Braunes Pulver.

$Pd(S\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Äthylmercaptan und $PdCl_2$ (Hofmann, Rabe, *Z. a. Ch.* 14, 205). Hellgelb. — $Ir(S\cdot C_2H_5)_3$. *B.* Aus Äthylmercaptan und $IrCl_3$ (H., R., *Z. a. Ch.* 14, 205). Orangerot.

$Pt(S\cdot C_2H_5)_2$. Hellgelber Niederschlag (Zeise, *Ann. d. Physik* 31, 369). — Platosemiamminmercaptid $Pt(NH_2S\cdot C_2H_5)\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Ammoniumplatosemiamminchlorür $(NH_4)(Cl)Pt(NH_2Cl)Cl$ durch 2 Mol. Mercaptan (Klason, *J. pr.* [2] 67, 19). Geht leicht unter Verlust von NH_3 in Platinmercaptid über. — Trimolekulares Platosemichlorürsemimercaptid $[Pt(S\cdot C_2H_5)Cl]_3$. *B.* Aus der Verbindung $[Pt(NH_3Cl)\cdot S\cdot C_2H_5]_2+Pt(NH_3Cl)Cl$ durch Salzsäure bei 108° (K., *J. pr.* [2] 67, 19). — Platosemi-

jodürsemimercaptid $Pt(S\cdot C_2H_5)I$. *B.* Aus Platosemiäthylmercaptidsemiamminjodür $Pt(NH_3I)\cdot S\cdot C_2H_5$ bei 175° (K., *J. pr.* [2] 67, 22). Rotes Krystallpulver. In Wasser unlöslich. Entwickelt mit Salzsäure kein Mercaptan. — Verbindung von Platosemiamminchlorürsemimercaptid mit Platosemichlorürsemimercaptid $Pt(NH_3Cl)\cdot S\cdot C_2H_5 + Pt(S\cdot C_2H_5)Cl$. *B.* Durch wiederholtes Eindampfen der wäßr. Lösung von Platosemimercaptidsemiamminchlorür $Pt(NH_3Cl)\cdot S\cdot C_2H_5$ (K., *J. pr.* [2] 67, 21). Aus Platosemimercaptidsemidiamminchlorür $(NH_3)Pt(NH_3Cl)\cdot S\cdot C_2H_5$ bei 130° (K.). Aus α-Platodiammoniakchlorür $(NH_3)Pt(NH_3Cl)Cl$ und Mercaptan neben anderen Verbindungen (K., *J. pr.* [2] 67, 26). Gelbes Krystallpulver. Zersetzt sich beim Erhitzen. Geht durch NH_3 wieder in Platosemimercaptidsemidiamminchlorür über. — Platosemimercaptidsemiamminchlorür $Pt(NH_3Cl)\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Verbindung $Pt[S(C_2H_5)_2Cl]\cdot S\cdot C_2H_5$ (S. 345) durch NH_3 in Chloroform; man zerlegt das zuerst gebildete Platosemimercaptidsemidiamminchlorür durch ein Mol.-Gew. HCl (K., *J. pr.* [2] 67, 20). Läßt sich nicht fest erhalten. Wird als Jodür isoliert. — Platosemimercaptidsemiamminjodür $Pt(NH_3I)\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Lösung des entsprechenden Chlorürs (s. o.) durch KI (K., *J. pr.* [2] 67, 21, 22). Gelbes Krystallpulver. In Wasser unlöslich. Verliert bei 175° NH_3 und bildet Platosemijodürsemimercaptid $Pt(S\cdot C_2H_5)I$. Entwickelt mit Salzsäure kein Mercaptan. Bildet mit kaltem konz. Ammoniak Platosemimercaptidsemidiamminjodür $(NH_3)Pt(NH_3I)\cdot S\cdot C_2H_5$. — Platosemiamminmercaptidsemiamminchlorür $Pt(NH_3S\cdot C_2H_5)(NH_3Cl)$. *B.* Aus Platosemiamminsemidiamminchlorür, $(NH_3)Pt(NH_3Cl)_2$, durch Mercaptan (K., *J. pr.* [2] 67, 29). Gelblicher, amorpher Niederschlag. — Platosemiamminmercaptidsemiamminsulfat $[Pt(NH_3S\cdot C_2H_5)NH_3]_2SO_4 + H_2O$. *B.* Aus β-Platodiammoniaksulfat $Pt(NH_3)_2SO_4$ und Mercaptan (K., *J. pr.* [2] 67, 29). Farbloser, amorpher Niederschlag. — Platosemimercaptidsemidiamminchlorür $(NH_3)Pt(NH_3\cdot Cl)\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus $S(C_2H_5)_2 + PtCl\cdot S\cdot C_2H_5$ und NH_3 in Chloroform (K., *B.* 28, 1499). Aus α-Platodiammoniakchlorür $(NH_3)Pt(NH_3Cl)Cl$ und Mercaptan (K., *J. pr.* [2] 67, 7, 25). Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Verhält sich wie Platodiamminchlorür. Reagiert in konz. Lösung neutral, in verd. unter Abspaltung von NH_3 alkalisch. Zersetzt sich, mit Alkohol auf 100° erhitzt, in Platodiamminchlorür $(NH_3)_2Pt(NH_3Cl)_2$ und Platomercaptid. Liefert mit K_2PtCl_4 das Salz $[(NH_3)Pt(NH_3Cl)\cdot S\cdot C_2H_5]_2 + PtCl_2$ (gelbliche Krystallkörner). — Platosemimercaptidsemidiamminjodür $(NH_3)Pt(NH_3I)\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlorür durch KI (K., *J. pr.* [2] 67, 25, 26). Nadeln. — Verbindung von Platosemimercaptidsemiamminchlorür mit Platosemiamminchlorür $[Pt(NH_3Cl)\cdot S\cdot C_2H_5]_4 + Pt(NH_3Cl)Cl$. *B.* Aus Ammoniumplatosemiamminchlorür $(NH_4)(Cl)Pt(NH_3Cl)Cl$ und Äthylmercaptan in alkoh. Lösung (KLASON, *J. pr.* [2] 67, 18). Gelblicher, gelatinöser Niederschlag. Geht durch Salzsäure bei 108° in trimolekulares Platosemichlorürsemimercaptid $[Pt(S\cdot C_2H_5)Cl]_3$ (s. o.) über.

$Pt[S\cdot C_2H_5]_4$. *B.* Aus H_2PtCl_6 und $C_2H_5\cdot SH$ (H., R., *Z. a. Ch.* 14, 294). Orangefarbener Niederschlag.

Methyl-äthyl-sulfid $C_3H_8S = C_2H_5\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus Natriumäthylmercaptid und CH_3I (KRÜGER, *J. pr.* [2] 14, 206; KLASON, *J. pr.* [2] 15, 174). Bei der Destillation von äthylschwefelsaurem Natrium mit einer Lösung von Methylmercaptan in KOH oder von methylschwefelsaurem Natrium mit einer Lösung von Äthylmercaptan in KOH (KLASON, *B.* 20, 3413). Beim Erhitzen eines Gemisches von Dimethylsulfid und Diäthylsulfid mit Jod (CARRARA, *R. A. L.* [5] 1 I, 308). — Unangenehm riechendes Öl. F: —104,8° (CARRARA, COPPADORO, *G.* 33 I, 343). Kp: 65—66° (unkorr.) (KRÜGER); Kp_{760}: 66,9° (KLASON, *B.* 20, 3413); Kp_{760}: 66° (CARRARA, COPPADORO, *G.* 33 I, 341); Kp_{763}: 66,5—67,5° (FERRETTO, *G.* 30 I, 297). D^{20}: 0,837 (KLASON, *J. pr.* [2] 15, 175); D_4^{21}: 0,8369 (CARRARA, COPPADORO, *G.* 33 I, 342). Kritische Konstanten: FERRETTO, *G.* 30 I, 298; VESPIGNANI, *G.* 33 I, 77. — Gibt mit rauchender Salpetersäure ein (nicht rein erhaltenes) öliges Sulfoxyd $(CH_3)(C_2H_5)SO$ (KLASON, *J. pr.* [2] 15, 175). — $(C_3H_8S)_2 + HgI_2$. *B.* Aus Quecksilberäthylmercaptid und CH_3I in siedendem absol. Alkohol (LINNEMANN, *A.* 120, 64). Gelbes Krystallpulver oder gelbe Säulen. — $C_3H_8S + HgI_2$. *B.* Aus Methyläthylsulfid in Aceton mittels HgI_2 (SMILES, *Soc.* 77, 163). Prismen (aus Aceton). F: 59°. — $(C_3H_8S)_2 + PtI_4$. F: 98° (HOFMANN, RABE, *Z. a. Ch.* 14, 294). — $(C_3H_8S)_2 + PtCl_4$. *B.* Durch Erhitzen der Verbindung $[(CH_3)_2CH\cdot S(CH_3)(C_2H_5)Cl]_2 + PtCl_4$ auf 140° (STRÖMHOLM, *B.* 33, 829). Gelbe Masse. F: 163°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform.

Methyl-äthyl-sulfon $C_3H_8O_2S = CH_3\cdot SO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Oxydieren von $CH_3\cdot S\cdot C_2H_5$ mit rauchender Salpetersäure oder mit $KMnO_4$ (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 455). — Feine Nadeln (aus Äther). F: 36°. Siedet unzersetzt. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Äther, äußerst leicht in Benzol und Chloroform.

Dimethyl-äthyl-sulfoniumhydroxyd, Dimethyl-äthyl-sulfinhydroxyd $C_4H_{12}OS = C_2H_5\cdot S(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Methyläthylsulfid und Methyljodid oder

langsamer aus Dimethylsulfid und Äthyljodid (KLINGER, MAASSEN, *A.* **243**, 212). — Dimethyläthylsulfoniumbromid-Jodoform $C_4H_{11}S\cdot Br + CHI_3$. F: 125° (BAYER & Co., D. R. P. 97207; *C.* 1898 II, 524). — Dimethyläthylsulfoniumjodid $C_4H_{11}S\cdot I$. Nadeln und Tafeln (aus Alkohol und Äther). F: 108—110° (Zers.) (K., M., *A.* **243**, 213). Sehr leicht löslich in Alkohol (K., M., *A.* **243**, 213). Beim längeren Kochen mit Alkohol entsteht Trimethylsulfoniumjodid (K., M., *A.* **252**, 247). Verhalten bei der Destillation: K., M., *A.* **252**, 246. — Dimethyläthylsulfoniumjodid-Jodoform $C_4H_{11}S\cdot I + CHI_3$. *B.* Aus äquivalenten Mengen Äthyljodid, Dimethylsulfid und Jodoform (B. & Co.). F: 136°.

Additionelle Verbindungen von Dimethyläthylsulfoniumsalzen mit Metallsalzen. $C_4H_{11}S\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser) (K., M., *A.* **243**, 217). Schmilzt langsam erhitzt unter Schäumen bei 240°, rasch erhitzt bei 243—244° (Zers.). Löst sich ziemlich leicht in heißem Wasser. — $(C_4H_{11}S\cdot I)_2 + CdI_2$. *B.* Aus CdI_2 in Wasser mittels überschüssigen Dimethyläthylsulfoniumjodids (K., M., *A.* **243**, 214). Nadeln. F: 179—180°. Kaum löslich in kaltem Wasser, schwer in heißem. — $C_4H_{11}S\cdot I + CdI_2$. *B.* Aus Dimethyläthylsulfonuimjodid in Wasser mittels überschüssigen CdI_2 (K., M., *A.* **243**, 215). Nadeln (aus konz. CdI_2-Lösung). F: 98—99°. Wird durch Wasser in $(C_4H_{11}S\cdot I)_2 + CdI_2$ übergeführt. — $C_4H_{11}S\cdot Cl + HgCl_2$. *B.* Bei der Einw. von Äther auf die Salze $C_4H_{11}S\cdot Cl + 2HgCl_2$ oder $C_4H_{11}S\cdot Cl + 6HgCl_2$ (STRÖMHOLM, *B.* **31**, 2285, 2295). F: 117° bis 119°. — $C_4H_{11}S\cdot I + HgI_2$. Gelbe Prismen (aus Aceton). F: 87° (SMILES, *Soc.* **77**, 167; vgl. dazu PATEIN, *Bl.* [3] **2**, 162). — $C_4H_{11}S\cdot Cl + 2HgCl_2$. *B.* Aus dem Dimethyläthylsulfoniumchlorid und $HgCl_2$ in Wasser (K., M., *A.* **243**, 215). Nadeln. F: 118—119°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — $C_4H_{11}S\cdot Cl + 6HgCl_2$. *B.* Aus dem Dimethyläthylsulfoniumchlorid oder dem Salz $(CH_3)_2SCl\cdot C_2H_5 + HgCl_2$ mit überschüssigem $HgCl_2$ (K., M., *A.* **243**, 216). Krystalle (aus $HgCl_2$-Lösung). Krystallographisches: STRÖMHOLM, *B.* **31**, 2294. F: 199—200° (K., M.). — $(C_4H_{11}S\cdot Cl)_2 + PtCl_4$. Orangerote Krystalle (K., M., *A.* **243**, 216). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 212—215°, bei raschem Erhitzen bei 217—218° unter Schäumen. Unlöslich in Alkohol und Äther. Die wäßrige Lösung enthält bei 16° in 100 Tln. 3,4 Tle. Salz (STRÖMHOLM, *B.* **33**, 828).

Diäthyl-sulfid $C_4H_{10}S = (C_2H_5)_2S$. *B.* Beim Erhitzen von Hundeharn mit Alkalien (ABEL, *H.* **20**, 253); das Diäthylsulfid entsteht hierbei durch Zers. von im Hundeharn enthaltenen Methyldiäthylsulfoniumsalzen (NEUBERG, GROSSER, *C.* 1905 II, 835). Bei der Fäulnis von Cystin (WOHLGEMUTH, *H.* **43**, 470). Aus K_2S und C_2H_5Cl (REGNAULT, *A.* **34**, 24; vgl. DÖBEREINER, *A.* **4**, 172). Aus Zinkäthyl und $SOCl_2$ (GAUHE, *A.* **143**, 266). Beim Erhitzen von Bleiäthylmercaptid mit Alkohol im Rohr auf 180—190° (OTTO, *B.* **13**, 1290). Durch Destillation von äthylschwefelsaurem Kalium mit Natrium-äthylmercaptid in wäßr. Lösung (KLASON, *J. pr.* [2] **15**, 220).

Darst. Durch Destillation von äthylschwefelsaurem Natrium mit einer wäßrigen oder alkoholischen Lösung von Kaliumsulfid (HOBSON, *A.* **102**, 75; KLASON, *B.* **20**, 3413). Zur völligen Reinigung erhitzt man das Diäthylsulfid mit Kupferpulver auf 260—280° (FISCHER, *B.* **27**, 1239).

Ätherisch riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. — F: —99,5° (CARRARA, COPPADORO, *G.* **33** I, 343). — Kp_{754}: 92,2—93° (korr.) (NASINI, *B.* **15**, 2882). $Kp_{744,7}$: 91,9° (BECKMANN, *J. pr.* [2] **17**, 451). $Kp_{758,5}$: 92° (CA., Co., *G.* **33** I, 341). — D_4^{0}: 0,83676 (NASINI). $D_4^{20,5}$: 0,8362 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 388). D_4^{21}: 0,8364 (CA., Co.). D^{21}: 0,8308 (CARRARA, FERRARI, *G.* **36** I, 428). — Molekulare Siedepunktserhöhung: 32,3° (WERNER, *Z. a. Ch.* **15**, 27). — n_α^{20}: 1,4396; n_D^{20}: 1,44233; n_γ^{20}: 1,45522 (NASINI). $n_\alpha^{20,5}$: 1,43970; $n_D^{20,5}$: 1,44253; $n_\gamma^{20,5}$: 1,45543 (BRÜHL). — Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 387. Viscosität: THORPE, RODGER, *Transact. Royal Soc.* *A* **185**, 499. — Molekulare Verbrennungswärme für flüssiges Diäthylsulfid bei konstantem Druck im Falle der Entstehung von verdünnter Schwefelsäure: 829,6 Cal. (BERTHELOT, *C. r.* **132**, 55; *A. ch.* [7] **22**, 323). Molekulare Verbrennungswärme für Diäthylsulfiddampf bei konstantem Druck im Falle der Entstehung gasförmiger schwefliger Säure: 772,17 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 343). Kritische Konstanten: FERRETTO, *G.* **30** I, 298; VESPIGNANI, *G.* **33** I, 77.

Liefert beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr Thiophen (KEKULÉ; vgl. V. MEYER, *B.* **18**, 217). Bei der Einw. von Chlor auf Diäthylsulfid entstehen zunächst Substitutionsprodukte; bei vollständiger Chlorierung im direkten Sonnenlicht wird schließlich C_2Cl_6 gebildet (RICHE, *A.* **92**, 358). Diäthylsulfid verbindet sich mit Brom zum Dibromid $(C_2H_5)_2SBr_2$ (gelbrot, krystallinisch) (RATHKE, *A.* **152**, 214). Beim Erhitzen von Diäthylsulfid mit Schwefel im Rohr auf 150° entstehen Diäthyldisulfid, -trisulfid, -tetrasulfid und vielleicht auch Diäthylpentasulfid (BÖTTGER, *A.* **223**, 349). Durch Einw. von Salpetersäure entstehen Diäthylsulfoxyd (s. u.) und Diäthylsulfon (s. u.). Mit Äthyljodid vereinigt sich Diäthylsulfid zu Triäthyl-sulfoniumjodid (v. ÖFELE, *A.* **132**, 82). Reaktion mit Äthylenbromid: DEHN, *A. Spl.* **4**, 104; MASSON, *Soc.* **49**, 249.

Diäthylsulfid geht im Tierkörper in Salze des Methyldiäthylsulfoniumhydroxyds über (NEUBERG, GROSSER, *C.* **1905** II, 835). Besitzt keine giftigen Eigenschaften (V. MEYER, *B.* **20**, 1730).

Verbindungen von Diäthylsulfid mit Salzen. — $S(C_2H_5)_2 + HgCl_2$. *B.* Aus Diäthylsulfid mittels einer wäßr. Quecksilberchloridlösung (LOIR, *A.* **87**, 369). Nadeln (aus Alkohol). F: 90° (L.), 119° (ABEL, *H.* **20**, 269). — $S(C_2H_5)_2 + HgI_2$. *B.* Aus einer konz. Lösung von HgI_2 in Diäthylsulfid (WERNER, *Z. a. Ch.* **15**, 14). Gelbe Prismen (aus Aceton). F: 52° (SMILES, *Soc.* **77**, 164).

$[S(C_2H_5)_2]_2 + TiCl_4$ (DEMARÇAY, *Bl.* [2] **20**, 133). — $S(C_2H_5)_2 + TiCl_4$ (DEM., *Bl.* [2] **20**, 133). — $[S(C_2H_5)_2]_2 + SnCl_4$. Zerfließlich. F: 101—102° (WERNER, *Z. a. Ch.* **17**, 101). — $[S(C_2H_5)_2]_2 + SnBr_4$. F: 84° (W.).

$[S(C_2H_5)_2]_2 + PdCl_2$. Gelbrote Prismen aus Chloroform und Alkohol. F: 78°. Unlöslich in Wasser (ARDELL, *Z. a. Ch.* **14**, 143). — $[S(C_2H_5)_2]_2 + PdBr_2$. F: 98° (A.). — $[S(C_2H_5)_2]_2 + PdI_2$. Tiefrot. F: 110° (A.). — $[S(C_2H_5)_2]_2 + Pd(NO_2)_2$. F: 145° (A.). — $[S(C_2H_5)_2]_2 + Pd(NO_3)_2$. F: 50° (A.). — $S(C_2H_5)_2 + PdBr_2$ (A.).

$[S(C_2H_5)_2]_2 + PtCl_2$. Von dieser Zusammensetzung existieren zwei isomere Verbindungen: *a*-Verbindung $S(C_2H_5)_2Pt[S(C_2H_5)_2Cl]Cl$ („Platosemidiäthylsulfinchlorid"). *B.* Wird neben der *β*-Verbindung durch Schütteln von 2 Mol.-Gew. Diäthylsulfid mit 1 Mol.-Gew. Kaliumplatinchlorür erhalten; man behandelt das getrocknete Rohprodukt mit einem Gemisch aus 1 Tl. Aldehyd und 1 Tl. Alkohol bei geringer Wärme, wobei die *a*-Verbindung nahezu rein zurückbleibt (KLASON, *B.* **28**, 1493; vgl. BLOMSTRAND, *J. pr.* [2] **27**, 190; **38**, 348, 352). Gelbe monokline (WEIBULL, *J. pr.* [2] **38**, 352) Prismen. Schmilzt bei 108° unter teilweiser Umwandlung in die *β*-Verbindung (K., *B.* **28**, 1494). Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwieriger in Äther, leicht in CS_2, sehr leicht in Chloroform. Elektrische Leitfähigkeit: ARRHENIUS, *B.* **28**, 1495. Geht in Lösung schon oberhalb 60° in die *β*-Verbindung über. Wird durch alkoholische $AgNO_3$-Lösung nur langsam zersetzt (Unterschied von der *β*-Verbindung). Schüttelt man die *a*-Verbindung mit Wasser und Diäthylsulfid, so scheidet sich bei Stehen der wäßrigen Flüssigkeit die *β*-Verbindung ab (BL., *J. pr.* [2] **27**, 193). — *β*-Verbindung $Pt[S(C_2H_5)_2Cl]_2$ („Platoäthylsulfinchlorid"). *B.* Man verdunstet die von der *a*-Verbindung (s. d.) abfiltrierte Lösung bei gewöhnlicher Temperatur und löst den Rückstand in 1 Mol.-Gew. $(C_2H_5)_2S$ und Wasser (von 80°); bei langsamem Verdunsten der Lösung scheidet sich die *β*-Verbindung aus (KLASON, *B.* **28**, 1494). Grünlichgelbe Tafeln (BLOMSTRAND, *J. pr.* [2] **38**, 353). Schmilzt bei 108° unter teilweiser Umwandlung in die *a*-Verbindung (K.). Elektrische Leitfähigkeit: ARRHENIUS, *B.* **28**, 1495. Wird durch alkoholische $AgNO_3$-Lösung sofort zersetzt (Unterschied von der *a*-Verbindung). — $[S(C_2H_5)_2]_2 + PtBr_2 = S(C_2H_5)_2Pt[S(C_2H_5)_2Br]Br$. *B.* Aus dem entsprechenden Sulfat und KBr (BL., *J. pr.* [2] **38**, 353). Aus den beiden Verbindungen $[S(C_2H_5)_2]_2 + PtCl_2$ durch KBr (K., *B.* **28**, 1494). Rotgelbe monokline (WEIBULL, *J. pr.* [2] **38**, 353) Krystalle. F: 124° (K.). Elektrische Leitfähigkeit: ARRHENIUS. — $[S(C_2H_5)_2]_2 + PtI_2 = S(C_2H_5)_2Pt[S(C_2H_5)_2I]I$. *B.* Aus dem entsprechenden Sulfat durch KBr (BL., *J. pr.* [2] **38**, 353). Aus Platomercaptid und C_2H_5I im Rohr bei 70—80° (HOFMANN, RABE, *Z. a. Ch.* **14**, 293). Dunkelrote monokline (WEIBULL) Krystalle. F: 136°. — $[S(C_2H_5)_2]_2 + PtSO_4 + 7H_2O$. *B.* Aus $[S(C_2H_5)_2]_2 + PtCl_2$ durch Ag_2SO_4 (BL., *J. pr.* [2] **27**, 191; **38**, 355). Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Chloroform. — $[S(C_2H_5)_2]_2 + Pt(NO_3)_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Sulfat und KNO_3 (BL., *J. pr.* [2] **38**, 355). Weiße Krystalle (aus Chloroform). Kaum löslich in Wasser. — $[S(C_2H_5)_2]_6 + Pt_3(PO_4)_2 + 4H_2O$. *B.* Aus $[S(C_2H_5)_2]_2 + PtCl_2$ durch Silberphosphat (BL., *J. pr.* [2] **38**, 356). Sirupöse Masse. — $S(C_2H_5)_2 + PtCl_2 = Pt[S(C_2H_5)_2Cl]Cl$ („Platosemichlorürsemiäthylsulfinchlorür"). *B.* Beim Erhitzen von $S(C_2H_5)_2$ mit K_2PtCl_4 (BL., *J. pr.* [2] **38**, 353). Aus den beiden Verbindungen $[S(C_2H_5)_2]_2 + PtCl_2$ durch K_2PtCl_4 bei 30° (K., *B.* **28**, 1499; *J. pr.* [2] **67**, 19). Gelbes Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. — $S(C_2H_5)_2 + PtCl \cdot S \cdot C_2H_5 = Pt[S(C_2H_5)_2Cl] \cdot S \cdot C_2H_5$ („Platosemiäthylmercaptidsemiäthylsulfinchlorür"). *B.* Aus den beiden isomeren Verbindungen $[S(C_2H_5)_2]_2 + PtCl_2$ und Äthylmercaptan in Chloroform (KLASON, *B.* **28**, 1498; *J. pr.* [2] **67**, 20). Entsteht auch aus $S(C_2H_5)_2 + PtCl_2$ und Äthylmercaptan in Chloroform (K., *J. pr.* [2] **67**, 20). Strohgelbe rhombische (HAMBURG, *B.* **28**, 1499) Krystalle (aus Aldehyd + Alkohol). F: 124°. Sehr leicht löslich in Chloroform und CS_2, schwer in kaltem Alkohol. — $S(C_2H_5)_2 + PtCl_2 + 2NH_3 = S(C_2H_5)_2Pt(NH_3Cl)_2$ („Platosemiamminsemiäthylsulfinamminchlorür"). *B.* Aus der Verbindung $S(C_2H_5)_2 + PtCl_2 + 3NH_3$ durch kalte konz. Chlorwasserstoffsäure (KLASON, *J. pr.* [2] **67**, 33). Aus *β*-Platodiammoniakchlorür und Diäthylsulfid (K., *B.* **37**, 1359). Farblose Prismen (aus Alkohol + Äther). — $S(C_2H_5)_2 + PtCl_2 + 3NH_3 + H_2O = (NH_4)[S(C_2H_5)_2]Pt(NH_3Cl)_2 + H_2O$ („Platosemidiamminsemiäthylsulfinamminchlorür"). *B.* Aus den beiden isomeren Verbindungen $[S(C_2H_5)_2]_2 + PtCl_2$ und NH_3 in Chloroform (K., *B.* **28**, 1496; *J. pr.* [2] **67**, 39). Entsteht auch aus $S(C_2H_5)_2Pt(NH_3Cl)_2$ durch Einw. von 1 Mol.-Gew. NH_3 oder aus $Pt[S(C_2H_5)_2Cl]Cl$ durch Einw. von 3 Mol.-Gew.

NH_3 (K., *B.* 27, 1359). Weiß. Sehr leicht löslich in Wasser. — $S(C_2H_5)_2 + PtCl \cdot S \cdot C_2H_5 + 2NH_3 = S(C_2H_5)_2Pt(NH_3Cl)(NH_2S \cdot C_2H_5)$ („Platosemimercaptidosemidiäthylsulfinsemiammin-chlorür"). *B.* Aus $S(C_2H_5)_2Pt(NH_3Cl)_2$ und Mercaptan (K., [illegible]. Tonerde-ähnlicher Niederschlag. — $S(C_2H_5)_2 + S(CH_3)_2 + PtCl_2$. *B.* A[illegible] $PtCl_2$ durch Einw. von $S(CH_3)_2$ (K., *J. pr.* [2] 39, 354). Weiche Masse. — [illegible] $Cl_2 + 4NH_3 = [S(C_2H_5)_2Pt(NH_3Cl)_2]_2 + PtCl_2$. *B.* Aus $S(C_2H_5)_2Pt(NH_3Cl)_2$ [illegible], *J. pr.* [2] 67, 34). Grüne Prismen. — $S(C_2H_5)_2 + 2PtCl_2 + 3NH_3 = (N$[illegible] $(NH_3Cl)_2 + PtCl_2$. *B.* Aus $(NH_4)[S(C_2H_5)_2]Pt(NH_3Cl)_2$ und K_2PtCl_4 (K. [illegible] 60). Rosafarbene Blättchen.

$[S(C_2H_5)_2]_2 + PtCl_4$. Über Verbindungen dieser Zusammensetzung liegen folgende Angaben vor: a) LOIR (*A. ch.* [3] 39, 446; *A.* 87, 371) erhielt aus $S(C_2H_5)_2$ und $PtCl_4$ eine in gelben Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmelzp. 108°. b) KLASON (*J. pr.* [2] 38, 357) erhielt aus $[S(C_2H_5)_2]_2 + PtCl_2$ durch Einw. von Chlor in Chloroform eine in gelben Tafeln oder Prismen krystallisierende Verbindung vom Schmelzp. 175°. — $[S(C_2H_5)_2]_2 + PtCl_2Br_2$. *B.* Aus $[S(C_2H_5)_2]_2 + PtCl_2$ und Brom (K., *J. pr.* [2] 38, 356). Gelbrote Krystalle. — $[S(C_2H_5)_2]_2 + PtBr_4$. Rote monokline (WEIBULL) Prismen (K., *J. pr.* [2] 38, 357). — $[S(C_2H_5)_2]_2 + PtI_4$. Dunkelrote, in reflektiertem Lichte schwarzblaue Prismen aus Chloroform. F: 104° (K., *J. pr.* [2] 38, 356). — $S(C_2H_5)_2 + PtClBr_2 \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Aus $S(C_2H_5)_2 + PtCl \cdot S \cdot C_2H_5$ und Brom in Chloroform (K., *B.* 28, 1498). Rotes Krystallpulver, fast unlöslich in Chloroform.

Diäthyl-sulfoxyd $C_4H_{10}OS = (C_2H_5)_2SO$. *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) auf Diäthylsulfid (SAIZEW, *A.* 144, 154). — Dicke, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt und nicht ohne Zersetzung destilliert werden kann (S.). Durch Zn und H_2SO_4 wird das Oxyd zu Diäthylsulfid reduziert (S.). Liefert mit trocknem Chlor Äthylchlorid und gechlorte Äthansulfinsäuren. Leitet man Chlor in eine wäßrige Lösung des Oxydes, so entstehen sofort HCl, Äthylchlorid und Äthansulfonsäurechlorid (SPRING, WINSSINGER, *B.* 15, 447). — $(C_2H_5)_2SO + HNO_3$. Sirup (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 472).

Diäthyl-sulfon $C_4H_{10}O_2S = (C_2H_5)_2SO_2$. *B.* Bei der Oxydation von Diäthylsulfid mittels roter rauchender Salpetersäure (v. OEFELE, *A.* 127, 370; 132, 87) oder mittels Kaliumpermanganatlösung (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 452). Bei der Oxydation des Diäthylsulfoxyds (SAIZEW, *A.* 144, 156). Aus äthansulfinsaurem Natrium und C_2H_5Br (OTTO, *B.* 13, 1278). Aus Bleidiäthyl und SO_2 (FRANKLAND, LAWRANCE, *B.* 12, 846). Bei der trocknen Destillation der α-Sulfodipropionsäure $[HO_2C \cdot CH(CH_3)]_2SO_2$ (LOVÉN, *B.* 17, 2822). — Rhombische (KNOP, *A.* 132, 88) Tafeln. Schmilzt bei 70° und siedet unzersetzt bei 248° (v. O.). Löst sich in 6,4 Tln. Wasser bei 16° (v. O., *A.* 132, 88). Molekularbrechungsvermögen: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 347. — Wird von Zink und verdünnter Schwefelsäure nicht reduziert (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 452; vgl. OTTO, *B.* 13, 1279 Anm.). Von PCl_5 oder Zinkdiäthyl wird es nicht angegriffen (v. OEFELE, *A.* 132, 88). Beim Erhitzen mit Jodtrichlorid auf 150° entstehen Chlordiäthylsulfon $C_4H_9O_2ClS$, Trichloräthan, Tetrachloräthan und, bei überschüssigem Jodtrichlorid, C_2Cl_6 und SO_2Cl_2 (SPRING, WINSSINGER, *B.* 15, 446). Freies Chlor ist ohne Wirkung auf Diäthylsulfon.

Methyldiäthylsulfoniumhydroxyd, Methyldiäthylsulfinhydroxyd $C_5H_{14}OS = (CH_3)(C_2H_5)_2S \cdot OH$. *V.* Methyldiäthylsulfoniumsalze kommen im normalen Hundeharn vor (NEUBERG, GROSSER, *C.* 1905 II, 835). — *B.* Das Jodid $C_5H_{13}S \cdot I$ bildet sich bei 2 bis 3-tägigem Stehen aus Diäthylsulfid und Methyljodid oder langsamer aus Methyläthylsulfid und Äthyljodid (KLINGER, MAASSEN, *A.* 243, 199; vgl. KRÜGER, *J. pr.* [2] 14, 207). — Jodid $C_5H_{13}S \cdot I$. Weiße krystallinische Masse. Schmilzt einige Grade über 100° unter Zers. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, unlöslich in Äther. Zerfließt an der Luft (K., M., *A.* 243, 200). Durch Destillation werden Trimethylsulfoniumjodid und Triäthylsulfoniumjodid erhalten; die gleichen Produkte entstehen auch bei mehrstündigem Kochen des Jodids mit Wasser oder Alkohol (K., M., *A.* 252, 246, 247). Liefert beim Erhitzen mit p-toluolsulfinsaurem Kalium Diäthylsulfid und Methyl-p-tolyl-sulfon (E. v. MEYER, *C.* 1909 II, 1801).

Verbindungen von Methyldiäthylsulfoniumsalzen mit Metallsalzen. $C_5H_{13}S \cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln aus Wasser. F: 190–191°. Sehr wenig löslich in Wasser (K., M., *A.* 243, 210). — $(C_5H_{13}S \cdot I)_2 + CdI_2$. Weiße Nadeln. F: 159–163° (Zers.) (K., M., *A.* 243, 202). — $C_5H_{13}S \cdot I + CdI_2$. Weiße Nadeln. F: 74–75° (K., M., *A.* 243, 203). — $C_5H_{13}S \cdot Cl + HgCl_2$. Sintert bei 64°, schmilzt bei 73° (STRÖMHOLM, *B.* 31, 2290). — $C_5H_{13}S \cdot Cl + HgI_2$. Weiße Krystalle. Löslich in Alkohol (PATEIN, *Bl.* [3] 2, 164). — $C_5H_{13}S \cdot I + HgI_2$. Gelbe Prismen aus Aceton. F: 67° (SMILES, *Soc.* 77, 167). — $C_5H_{13}S \cdot Cl + 2HgCl_2$. Nadeln. F: 98–99°. Schwer löslich in kaltem Wasser (K., M., *A.* 243, 208). — $C_5H_{13}S \cdot I + HgCl_2 + HgI_2$. Gelbliche Krystalle. F: 55–56° (PATEIN, *Bl.* [3] 2, 165). — $C_5H_{13}S \cdot Cl + 6HgCl_2$. Krystallographisches: STRÖMHOLM, *B.* 31, 2294. F: 203–204° (K., M., *A.* 243, 206). — $(C_5H_{13}S \cdot Cl)_2 + PtCl_4$. Orangerote monokline (LAIRD, *A.* 243,

209; LA VALLE, *G.* 18, 69) Krystalle. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 210°. Unlöslich in Alkohol, Äther (K., M., *A.* 243, 208). 100 Tle. der wäßr. Lösung enthalten bei 16° 2,42 Tle. Salz (STRÖMHOLM, *B.* 33, 828).

Triäthylsulfoniumhydroxyd, Triäthylsulfinhydroxyd $C_6H_{16}OS = (C_2H_5)_3S\cdot OH$. *B.* Das Jodid $C_6H_{15}S\cdot I$ entsteht durch Erhitzen von $(C_2H_5)_2S$ mit C_2H_5I (v. OEFELE, *A.* 132, 82; DEHN, *A. Spl.* 4, 95); Geschwindigkeit dieser Reaktion: CARRARA, *G.* 24 I, 170, 180. Das Jodid $C_6H_{15}S\cdot I$ entsteht ferner: durch Destillation einer alkoholischen K_2S-Lösung mit überschüssigem C_2H_5I (v. Ö., *A.* 132, 82); durch Erhitzen von $C_2H_5\cdot SH$ mit C_2H_5I (CAHOURS, *A.* 135, 354; DEHN, *A. Spl.* 4, 95); durch Erhitzen von $C_2H_5\cdot SH$ mit HI auf 100° (CAHOURS, *A.* 136, 153); bei dreimonatigem Stehen von Diäthylsulfid mit C_2H_5I (HILDITCH, SMILES, *Soc.* 91, 1397). Erhitzt man 15 Tle. C_2H_5I mit 1 Tl. Schwefel 22 Stdn. auf 180° bis 185°, so entsteht Triäthylsulfoniumperjodid $C_6H_{15}S\cdot I_3$; durch Behandeln mit H_2S wird dieses in Triäthylsulfoniumjodid $C_6H_{15}S\cdot I$ verwandelt (MASSON, KIRKLAND, *Soc.* 55, 135). Zur Abscheidung der freien Base schüttelt man die Lösung des Jodids mit Ag_2O und konzentriert dann im Vakuum (v. OEFELE, *A.* 132, 85). — Zerfließliche Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch und zieht aus der Luft CO_2 an (v. Ö., *A.* 132, 83). Elektrische Leitfähigkeit: OSTWALD, *J. pr.* [2] 33, 366. Elektrokapillare Funktion: GOUY, *A. Ch.* [8] 9, 86. Wird durch Erhitzen seiner konz. wäßrigen Lösung nach der Gleichung: $(C_2H_5)_3S\cdot OH = (C_2H_5)_2S + C_2H_4 + H_2O$ zersetzt. In wäßriger Lösung mit metallischem Aluminium erwärmt, liefert es $(C_2H_5)_2S$, C_2H_6, Wasserstoff und die Lösung eines Aluminats, welches bei der Konzentrierung der Lösung in $(C_2H_5)_2S$, C_2H_4 und Tonerde zerfällt (ALVISI, *C.* 1897 I, 317; *Z. a. Ch.* 14, 302). — Verbindung mit Jodoform $C_6H_{16}OS + CHI_3$. Blättchen. F: 126° (BAYER & Co., D. R. P. 97207; *C.* 1898 II, 524).

Triäthylsulfoniumsalze: $C_6H_{15}S\cdot Cl + CHI_3$. F: 96° (B. & Co., D. R. P. 97207; *C.* 1898 II, 524). — $C_6H_{15}S\cdot Br$. Rhombische Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser; schwer in absoluten Alkohol, unlöslich in Äther (DEHN, *A. Spl.* 4, 95). Wird beim Erhitzen gegen 155° undurchsichtig, schmilzt bei 188—189° und verflüchtigt sich dann (OTTO, RÖSSING, *B.* 19, 1840). Zerfallsgeschwindigkeit in verschiedenen Lösungsmitteln: v. HALBAN, *Ph. Ch.* 67, 129; *C.* 1910 I, 1570. — $C_6H_{15}S\cdot Br + CHI_3$. Prismatische Säulen. F: 124° (B. & Co., D. R. P. 97207; *C.* 1898 II, 524). — $C_6H_{15}S\cdot I$. Farblose Blättchen aus Wasser. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, unlöslich in Äther (v. Ö., *A.* 132, 83). Schmilzt etwas oberhalb 100° und zerfällt dabei in C_2H_5I und $(C_2H_5)_2S$ (DEHN, *A. Spl.* 4, 97). D_4^{20}: 1,56151 (NASINI, COSTA, *G.* 21 I, 191). Brechungsvermögen in alkoh. Lösung: N., C., *G.* 21 I, 193. Zerfallsgeschwindigkeit in verschiedenen Lösungsmitteln: v. H., *Ph. Ch.* 67, 131. Gibt beim Erhitzen mit p-toluolsulfinsaurem Kalium auf 210—215° Äthyl-p-tolylsulfon und Diäthylsulfid (E. v. MEYER, *C.* 1909 II, 1800). — $C_6H_{15}S\cdot I + CHI_3$. Blättchen. F: 142° (B. & Co., D. R. P. 97207; *C.* 1898 II, 524). — $(C_6H_{15}S\cdot I)_2 + CdI_2$. Weiße Nadeln. F: 145° (KLINGER, MAASSEN, *A.* 252, 259). — $(C_6H_{15}S\cdot I)_2 + HgI_2$. Farblos. F: 147° (HOFMANN, RABE, *Z. a. Ch.* 17, 28). — $C_6H_{15}S\cdot Cl + HgCl_2$. F: 82° (STRÖMHOLM, *B.* 31, 2285). — $C_6H_{15}S\cdot I + HgI_2$. Gelbe Nadeln. F: 106—107° (PATEIN, *Bl.* [3] 2, 161), 107,5° (HOFMANN, RABE, *Z. a. Ch.* 14, 295; 17, 28), 112° (SMILES, *Soc.* 77, 166). Löslich in Aceton. — $C_6H_{15}S\cdot Cl + 2HgCl_2$. Prismen oder Blätter. F: 126—127° (STRÖMHOLM, *B.* 31, 2285). — $C_6H_{15}S\cdot I + 2HgI_2$. Gelbliche Blättchen. F: 116° (HILDITCH, SMILES, *Soc.* 91, 1397). — $C_6H_{15}S\cdot I + TlI_3$. Scharlachrote Nadeln (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 6, 89). — $(C_6H_{15}S\cdot Br)_3 + 2BiBr_3$. Gelbe Tafeln (J., *J. pr.* [2] 6, 89). — $(C_6H_{15}S\cdot I)_3 + 2BiI_3$. Gelbrote Blättchen (J., *J. pr.* [2] 6, 89; vgl. KRAUT, *A.* 210, 321). — $(C_6H_{15}S\cdot I)_2 + 3BiI_3$. Rote Nadeln (J., *J. pr.* [2] 6, 90; KRAUT, *A.* 210, 322). — $C_6H_{15}S\cdot I + BiI_3$. Rote Nadeln aus Alkohol (KRAUT, *A.* 210, 321). — $(C_6H_{15}S\cdot Cl)_2 + PtCl_4$. Granatrote monokline (DEHN, *A. Spl.* 4, 91) Krystalle. F: 170—172° (Zers.). Löst sich in 30 Tln. Wasser von 20,7° und in 3—4 Tln. siedendem Wasser (D.); 100 Tle. der wäßr. Lösung enthalten bei 16° 1,98 Tle. Salz (STRÖMHOLM, *B.* 33, 828). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (v. Ö., *A.* 132, 85).

Diäthyl-disulfid $C_4H_{10}S_2 = C_2H_5\cdot S\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Destillation von äthylschwefelsaurem Kalium in Wasser mit K_2S_2 oder K_2S_5 (ZEISE, *A.* 11, 1; MORIN, *A.* 32, 267; CAHOURS, *A.* 61, 98). Bei der Einw. von KOH auf Diäthyldisulfoxyd (LÖWIG, vgl. KOPP, *A.* 35, 345; PAULY, OTTO, *B.* 11, 2073). Durch Versetzen einer wäßrigen Natriumäthylmercaptid-Lösung mit etwas weniger als der theoretischen Menge Jod (KEKULÉ, LINNEMANN, *A.* 123, 279). Bei der Einw. von Schwefel auf Natriumäthylmercaptid (H. BÖTTGER, *A.* 223, 348). Aus Äthylmercaptan und konz. Schwefelsäure (ERLENMEYER, LISENKO, *J.* 1861, 590). Aus äthylthioschwefelsaurem Natrium durch Elektrolyse in wäßr. Lösung (PRICE, TWISS, *Soc.* 91, 2030) oder beim Erwärmen mit wäßr. Kalilauge (P., T., *Soc.* 93, 1396). Durch Oxydation von Orthotrithioameisensäureäthylester mit SO_2Cl_2 (HOLMBERG, *B.* 40, 1742). Aus Trithioacetaldehyd und HI (Kp: 127°) bei 160° (BÖTTINGER, *B.* 11,

2206). Bei der Destillation der öligen Verbindung $(CH_3\cdot CHS)_3 + H_2S$ (s. Syst. No. 2952 bei α-Trithioacetaldehyd), neben anderen Produkten (KLINGER, *B.* 32, 2195). — *Darst.* Aus C_2H_5Br und K_2S_2 in Alkohol (MILCH, *B.* 19, 3131). Durch Einw. von SO_2Cl_2 auf Äthylmercaptan oder Natriumäthylmercaptid in wäßr. Lösung (COURANT, v. RICHTER, *B.* 18, 3179). — Knoblauchartig riechendes Öl. Kp_{759}: 152,8—153,4° (korr.) (NASINI, *B.* 15, 2882); $Kp_{758,4}$: 153,6° (korr.) (FERRETTO, *G.* 30 I, 297). D_4^{20}: 0,99267 (NASINI). In Wasser sehr wenig löslich (MORIN). n_α^{20}: 1,50306; n_D^{20}: 1,50633; n_γ^{20}: 1,52407 (NASINI). Kritische Konstanten: FERRETTO, *G.* 30 I, 299. Dielektrizitätskonstante: EGGERS, *C.* 1904 I, 1390. — Gibt mit verdünnter Salpetersäure Äthanthiosulfonsäureäthylester $C_2H_5\cdot SO_2\cdot S\cdot C_2H_5$ (SAIZEW, LUKASCHEWITSCH, *Z.* 1868, 641). Einw. von Chlor: GUTHRIE, *A.* 116, 241. Gibt beim Erhitzen mit Schwefel auf 150° höher geschwefelte Produkte (MÜLLER, *J. pr.* [2] 4, 40; KLASON, *J. pr.* [2] 15, 217). Addiert auch in alkoh. Lösung Schwefel, besonders in Gegenwart von NH_3 (HOLMBERG, *A.* 359, 84). Wird durch gelindes Erwärmen mit einer alkoholischen Lösung von K_2S in Kaliumäthylmercaptid übergeführt, während es bei längerem Erwärmen mit der alkoh. Lösung von K_2S_2 unverändert bleibt (OTTO, RÖSSING, *B.* 19, 3129). Einw. von siedender alkoh. Kalilauge vgl. PRICE, TWISS, *Soc.* 97, 1183. Beim Erhitzen von Diäthyldisulfid mit C_2H_5I im Rohr auf 100° entsteht Triäthylsulfoniumjodid (SAIZEW, LUKASCHEWITSCH, *Z.* 1870, 109). Dasselbe Salz war auch entstanden, als ein Gemisch von Diäthyldisulfid mit überschüssigem C_2H_5I drei Jahre im verschlossenen Gefäß unter Ausschluß von Licht sich selbst überlassen worden war (HILDITCH, SMILES, *Soc.* 91, 1397). Erfolgt die Umsetzung in Acetonlösung und in Gegenwart von HgI_2, so erhält man bei 14-stdg. Einw. die Verbindung $(C_2H_5)_2S(I)\cdot S\cdot C_2H_5 + 2HgI_2$ (s. u.), bei längerer Reaktionsdauer die Verbindung $(C_2H_5)_3SI + 2HgI_2$ und neben dieser bei Abwesenheit des Lösungsmittels die Verbindung $(C_2H_5)_3SI + HgI_2$ (HILDITCH, SMILES, *Soc.* 91, 1396).

Diäthyl-disulfoxyd $C_4H_{10}O_2S_2 = C_2H_5\cdot SO\cdot SO\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. HINSBERG, *B.* 41, 2836, 4294. *B.* Beim Erwärmen von Äthylmercaptan mit Salpetersäure (spez. Gew.: 1,23) (LÖWIG, vgl.: KOPP, *A.* 35, 343). Beim Erwärmen von Diäthyldisulfid mit verdünnter Salpetersäure (SAIZEW, LUKASCHEWITSCH, *Z.* 1868, 641). Aus dem Kaliumsalz der Äthanthiosulfonsäure und Äthylbromid (R. OTTO, *B.* 15, 123). — Höchst unangenehm zwiebelartig riechende Flüssigkeit. Destilliert unter starker Zersetzung bei 130° bis 140° (OTTO). Spez. Gew.: 1,24 (KOPP). Mit Wasserdämpfen flüchtig (OTTO). Leicht löslich in Alkohol und Äther (LÖWIG), unlöslich in Ligroin (OTTO). — Beim Behandeln mit Kalilauge (spez. Gew.: 1,2) entstehen Diäthyldisulfid, äthansulfonsaures und äthansulfinsaures Salz $C_2H_5\cdot SO_2K$ (PAULY, OTTO, *B.* 11, 2073). Wird von Zink und verdünnter Schwefelsäure zu Diäthyldisulfid und dann zu Äthylmercaptan reduziert (OTTO). Zerfällt beim Kochen mit Alkohol und Zinkstaub in äthansulfinsaures Zink und Zinkäthylmercaptid (OTTO).

Verbindung $C_6H_{15}IS_2 = (C_2H_5)_2S(I)\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Das HgI_2-Salz entsteht aus Diäthyldisulfid und C_2H_5I in Aceton in Gegenwart von HgI_2 bei 14-stdg. Stehen (HILDITCH, SMILES, *Soc.* 91, 1396). — HgI_2-Verbindung $C_6H_{15}IS_2 + 2HgI_2$. Nadeln (aus Aceton). F: 104°.

Verbindung $C_{10}H_{22}I_8S_2 = \begin{matrix}(C_2H_5)_2S\cdot I\\ \vdots \\ (C_2H_5)_2S\cdot I\end{matrix} + 2CHI_3$. *B.* Durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Diäthyldisulfid, Äthyljodid und Jodoform (BAYER & Co., D. R. P. 97207; *C.* 1898 II, 524). — Harte Täfelchen. F: 123°.

Diäthyl-trisulfid $C_4H_{10}S_3 = C_2H_5\cdot S\cdot S\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylmercaptan und $SOCl_2$ (HOLMBERG, *A.* 359, 90). — Schwach gelbliches, sulfidartig riechendes Öl. Kp_{15}: 84—85°.

Diäthyl-tetrasulfid $C_4H_{10}S_4 = (C_2H_5)_2S_4$. *B.* Bei der Einw. von S_2Cl_2 auf Äthylmercaptan in CS_2 (KLASON, *J. pr.* [2] 15, 214). Widrig riechendes Öl, das bei der Destillation im Dampfstrome in Diäthyltrisulfid und Schwefel zerfällt. Beim Erhitzen mit Schwefel auf 150° geht es in Diäthylpentasulfid $(C_2H_5)_2S_5$ über, das eine zähe Masse bildet.

Äthylunterschweflige Säure $C_2H_6O_3S_2 = C_2H_5\cdot S\cdot SO_3H$ s. S. 328.

Trithiophosphorigsäure-Triäthylester $C_6H_{15}S_3P = (C_2H_5\cdot S)_3P$ s. S. 331.

Äthylthiophosphorigsäurechlorid $C_2H_5Cl_2SP = C_2H_5\cdot S\cdot PCl_2$ s. S. 331.

Tetrathiophosphorsäure-Diäthylester $C_4H_{11}S_4P = (C_2H_5\cdot S)_2PS\cdot SH$ s. S. 333.

Tetrathiophosphorsäure-Triäthylester $C_6H_{15}S_4P = (C_2H_5\cdot S)_3PS$ s. S. 333.

Trithioarsenigsäure-Triäthylester $C_6H_{15}S_3As = (C_2H_5\cdot S)_3As$ s. S. 334.

Methyl-β-chloräthyl-sulfon $C_3H_7O_2ClS = CH_3\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Methyl-β-oxyäthylsulfon und PCl_5 (WALTER, *B.* 27, 3046). — Gelbes Öl. Erstarrt bei —2°. F:

8,5—9°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Zerfällt mit Barytwasser in Methyl-β-oxyäthylsulfon und HCl.

Äthyl-β-chloräthyl-sulfid, β-Chlor-diäthylsulfid $C_4H_9ClS = C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Bei allmählichem Versetzen, unter Kühlung, von 50 g $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_2H_5$ mit 40 g PCl_3 (DEMUTH, V. MEYER, *A.* **240**, 310). — Nicht unangenehm riechendes Öl. Kp: 157° (korr.). Weniger giftig als β.β'-Dichlordiäthylsulfid $(CH_2Cl \cdot CH_2)_2S$.

β.β'-Dichlor-diäthylsulfid $C_4H_8Cl_2S = (CH_2Cl \cdot CH_2)_2S$. *B.* Aus Thiodiglykol $S(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$ und PCl_3 (V. MEYER, *B.* **19**, 3260). — Schwach süßlich riechendes Öl, das bei 0° zu langen Prismen erstarrt. Siedet unter geringer Zersetzung bei 217°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Fast unlöslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit Schwefelkaliumlösung die nicht depolymerisierbare Verbindung $(C_2H_4S)_x$ (s. bei Äthylenbromid, S. 92). Sehr giftig.

β-Chloräthyl-schwefelchlorid $C_2H_4Cl_2S = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot SCl$. *B.* Aus Äthylen und SCl_2 (GUTHRIE, *A.* **113**, 275). — Senfölartig riechendes Öl, unlöslich in H_2O, fast unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in 50 Vol. siedendem Äther. Spez. Gew.: 1,408 bei 13°. Zersetzt sich beim Erhitzen.

β.β'-Dichlor-diäthyl-disulfid, Bis-β-chloräthyl-disulfid $C_4H_8Cl_2S_2 = (CH_2Cl \cdot CH_2)_2S_2$. *B.* Aus Äthylen und S_2Cl_2 bei 100° (GUTHRIE, *A.* **119**, 91; **121**, 108). — Blaßgelbes Öl vom spez. Gew.: 1,346 bei 19°, dem durch alkoholisches Kali alles Chlor entzogen wird, indem $[CH_2(OH) \cdot CH_2]_2S_2$ entsteht (G., *A.* **121**, 111). Durch Chlor geht das Bischloräthyldisulfid in Hexachlordiäthylsulfid $(C_2H_2Cl_3)_2S$ über (G., *A.* **121**, 111). Wird von Salpetersäure zu β-Chloräthansulfonsäure oxydiert (SPRING, LECRENIER, *Bl.* [2] **48**, 629).

Verbindung $C_4H_6Br_6S = (CHBr_2 \cdot CH_2)_2SBr_2$ (?) s. bei Divinylsulfid.

Äthan-selenol, Äthylselenwasserstoff, Äthylselenmercaptan $C_2H_6Se = C_2H_5 \cdot SeH$. *B.* Aus KHSe und äthylschwefelsaurem Calcium (WÖHLER, SIEMENS, *A.* **61**, 360). Aus einer Lösung von NaHSe (dargestellt durch Sättigen einer alkoh. Natriumäthylat-Lösung mit H_2Se) und C_2H_5Br oder C_2H_5I auf dem Wasserbade in einer Wasserstoffatmosphäre (TSCHUGAJEW, *B.* **42**, 50). — Schwere Flüssigkeit von widrigem, lange anhaftendem Geruch. Kp_{760}: 53,5° (korr.) (T.). D_4^{24}: 1,3954 (T.). Nicht mischbar mit Wasser. Ausdehnungskoeffizient: T. n_D^{24}: 1,47715 (T.). — Reagiert lebhaft mit HgO. Bildet mit den Salzen der Schwermetalle in Wasser oder Alkohol charakteristisch gefärbte Niederschläge (mit Blei- und mit Thallosalzen orangefarben). Oxydiert sich an der Luft zu $C_2H_5 \cdot Se \cdot Se \cdot C_2H_5$. Das Na-Salz liefert mit Alkylhalogeniden in Alkohol Selenide $C_2H_5 \cdot Se \cdot R$, mit Trimethylenbromid Diäthyltrimethylendiselenid, mit Äthylenbromid hauptsächlich Diäthyldiselenid $C_2H_5 \cdot S \cdot S \cdot C_2H_5$, Äthylen und wenig (nicht rein gewonnenes) Diäthyläthylendiselenid. Entwickelt mit $CH_3 \cdot MgI$ quantitativ Methan.

Methyl-äthyl-selenid $C_3H_8Se = CH_3 \cdot Se \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylselenmercaptan durch folgeweise Einw. von Natriumalkoholat in absol. Alkohol und CH_3I unter Luftabschluß (TSCHUGAJEW, *B.* **42**, 52). — An der Luft ziemlich beständige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp_{760}: 86° (korr.). D_4^{22}: 1,3134. n_D^{22}: 1,4820.

Diäthyl-selenid $C_4H_{10}Se = (C_2H_5)_2Se$. *B.* Beim Kochen einer konz. Lösung von Ätzkali und äthylschwefelsaurem Kalium mit P_2Se_5 (RATHKE, *A.* **152**, 210); das rohe Diäthylselenid wird mit Ätzkalilösung, äthylschwefelsaurem Kalium und etwas Phosphor digeriert (PIEVERLING, *A.* **185**, 332). — Lauchartig riechende Flüssigkeit. Kp: 108° (P.). In Wasser unlöslich. Brechungsvermögen: ZOPPELLARI, *G.* **24** II, 398. Gibt bei aufeinander folgender Behandlung mit verd. Salpetersäure und HCl das flüssige Dichlorid $(C_2H_5)_2SeCl_2$ (R.). Bei der Einw. von Silberacetat auf das Dibromid des Diäthylselenids entsteht Triäthylseleninbromid (CARRARA, *G.* **24** II, 177).

Triäthyl-selenoniumhydroxyd, Triäthylseleninhydroxyd $C_6H_{16}OSe = (C_2H_5)_3Se \cdot OH$. *B.* Entsteht in Form seiner Salze, und zwar als Zinkchloriddoppelsalz bei der Einw. von $(C_2H_5)_2Zn$ auf $(C_2H_5)_2SeCl_2$ oder $SeCl_4$ (RATHKE, *A.* **152**, 212), als Bromid bei der Einw. von Silberacetat auf $(C_2H_5)_2SeBr_2$ (CARRARA, *G.* **24** II, 177) und als Jodid aus $(C_2H_5)_2Se$ und C_2H_5I (PIEVERLING, *A.* **185**, 333). — Man erhält aus dem Jodid mit Ag_2O die freie Base, die alkalisch reagiert und an der Luft Wasser und CO_2 anzieht. — Bromid. Nadeln (C.). — Jodid $C_6H_{15}Se \cdot I$. Nadeln (P.). — $(C_6H_{15}Se \cdot Cl)_2 + ZnCl_2$. Blättchen (R.). — $(C_6H_{15}Se \cdot Cl)_2 + PtCl_4$. Monokline (SCHIMPER, *J.* **1877**, 315) rote Krystalle (P.).

Diäthyl-diselenid $C_4H_{10}Se_2 = C_2H_5 \cdot Se \cdot Se \cdot C_2H_5$. *B.* Aus äthylschwefelsaurem Kalium und K_2Se_2 (RATHKE, *A.* **152**, 212; vgl. JOY, *A.* **86**, 35). Durch Oxydation von Äthylselenmercaptan an der Luft (TSCHUGAJEW, *B.* **42**, 51). Durch Einw. von Äthylenbromid auf das Na-Salz des Äthylselenomercaptans (neben Äthylen) (T.). — Höchst widrig

riechende, rötlichgelbe Flüssigkeit. Kp: 186° (R.). Brechungsvermögen: ZOPPELLARI, G. 24 II, 398. — Gibt bei der Oxydation mit HNO_3 Äthylseleninsäure $C_2H_5\cdot SeO_2H$ (Syst. No. 331a) (R., A. 152, 216).

Diäthyl-tellurid $C_4H_{10}Te = (C_2H_5)_2Te$. *B.* Aus K_2Te und äthylschwefelsaurem Kalium (WÖHLER, A. 35, 111; 84, 79; MALLET, A. 79, 223); man destilliert das erhaltene Prod. mehrmals im Kohlensäurestrom und fängt den bei 137—140° übergehenden Anteil auf (MARQUARDT, MICHAELIS, B. 21, 2045). Beim Erhitzen von $(C_2H_5)_2Zn$ mit $(C_2H_5)_2Te\cdot Cl$ oder $(C_2H_5)_3TeI$ im Rohr auf 100—110° (M., M., B. 21, 2043). — Rotgelbe, widerlich riechende Flüssigkeit. Kp: 137—138° (M., M.). In Wasser kaum löslich. Oxydiert sich an der Luft, besonders in alkoh. Lösung, langsam zu Diäthyltelluroxyd (MAL.). Wird durch Salpetersäure in die Verbindung $(C_2H_5)_2TeO + HNO_3$ (s. u.) übergeführt (MAL., A. 79, 225; HEEREN, J. 1861, 565). — Dichlorid $(C_2H_5)_2TeCl_2$. *B.* Aus der Verbindung $(C_2H_5)_2TeO + HNO_3$ mittels HCl (MALLET, A. 79, 225; WÖHLER, A. 84, 80). Farbloses Öl. — Dibromid $(C_2H_5)_2TeBr_2$. Öl (WÖHLER, A. 84, 73). — Dijodid $(C_2H_5)_2TeI_2$. Orangegelbe Prismen (aus Alkohol) (W.).

Diäthyl-telluroxyd $C_4H_{10}OTe = (C_2H_5)_2TeO$. *B.* Das salpetersaure Salz entsteht beim Lösen von Diäthyltellurid in mäßig starker Salpetersäure (MALLET, A. 79, 225; WÖHLER, A. 84, 80; HEEREN, J. 1861, 565). Man erhält die freie Base durch Überführung des salpetersauren Salzes in das Diäthyltellurdichlorid (s. o.) und durch nachfolgende Zerlegung des letzteren mittels Ag_2O (M.) oder aus dem Salz $(C_2H_5)_2TeO + (C_2H_5)_2TeCl_2$ mittels Ag_2O bezw. aus dem Salz $[(C_2H_5)_2TeO]_2 + H_2SO_4$ mittels Barytwassers (W.). — Dickes, alkalisch reagierendes Öl (W.). Ist sehr unbeständig (W.). — $(C_2H_5)_2TeO + (C_2H_5)_2TeCl_2$. Prismen (W., A. 84, 70). — $(C_2H_5)_2TeO + (C_2H_5)_2TeBr_2$. Prismen (W.). — $(C_2H_5)_2TeO + (C_2H_5)_2TeI_2$. Blaßgelbe Prismen (W.). — $[(C_2H_5)_2TeO]_2 + H_2SO_4$. Prismen (W.). — $(C_2H_5)_2TeO + HNO_3$. Krystalle (H.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Triäthyl-telluroniumhydroxyd $C_6H_{16}OTe = (C_2H_5)_3Te\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Eintröpfeln einer ätherischen Tellurtetrachloridlösung in eine ätherische Zinkdiäthyl-Lösung (MARQUARDT, MICHAELIS, B. 21, 2043); man löst nach dem Abdestillieren des Äthers in verd. Salzsäure, fällt das Zink mit Na_2CO_3, filtriert, dampft das Filtrat zur Trockne ein und zieht den Rückstand mit Alkohol aus. Das Jodid entsteht aus Diäthyltellurid und C_2H_5I (BECKER, A. 180, 265; M., M., B. 21, 2044). Man erhält aus dem Chlorid oder Jodid in Wasser mittels Ag_2O die freie Base. — Weiße zerfließliche Masse (M., M.). — Chlorid $C_6H_{15}Te\cdot Cl$. Blättchen (aus Alkohol). F: 174° (M., M.). Sehr leicht löslich in Alkohol; unlöslich in Äther. Gibt beim Erhitzen mit Zinkdiäthyl im Rohr auf 100—110° Diäthyltellurid und wahrscheinlich Butan (M., M.). — Bromid $C_6H_{15}Te\cdot Br$. Tafeln (aus Alkohol). F: 162° (M., M.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Jodid $C_6H_{15}Te\cdot I$. Tafeln und Säulen (aus Wasser). F: 92° (B.; M., M.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

3. Alkohole C_3H_8O.

1. *Propanol-(1), a-Oxy-propan, Äthyl-carbinol, prim.-Propylalkohol, (n-)Propylalkohol* $C_3H_8O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$.

Vorkommen, Bildung, Darstellung.

V. Im Weintreberfuselöl (CHANCEL, J. 1853, 503; A. 151, 298); im Vorlauf des Rohspiritusfuselöls (KRÄMER, PINNER, B. 3, 75; FITTIG, Z. 1868, 44; A. 149, 318; LINNEMANN, A. 160, 231; PIERRE, PUCHOT, A. 163, 265). Ferneres über Vorkommen im Fuselöl vgl. dort.

B. Durch Behandeln des Einwirkungsproduktes von Polyoxymethylen auf Zinkdiäthyl mit Wasser (TISCHTSCHENKO, Ж. 19, 483; B. 20 Ref., 704). Durch Einw. von Polyoxymethylen auf Äthylmagnesiumbromid in Äther und Zers. des Reaktionsprodukts mit Eis (GRIGNARD, TISSIER, C. r. 134, 108). — Durch Überleiten von Propionsäurealdehyd in Gegenwart von Wasserstoff über reduziertes Nickel bei 102—145° (SABATIER, SENDERENS, C. r. 137, 302). Aus Propionsäurealdehyd (ROSSI, A. 159, 80) oder Propionsäureanhydrid (LINNEMANN, A. 148, 257; 161, 18) mit Natriumamalgam. Aus Allylalkohol durch Reduktion mit Aluminiumspänen in 25 %iger Kalilauge (SPERANSKI, C. 1899 II, 181). Durch Hydrierung von Allylalkohol mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 130—170° (SABATIER, C. r. 144, 880; S., MAILHE, A. ch. [8] 16, 71). Durch Erhitzen von Allylalkohol mit Kali (TOLLENS, Z. 1870, 457; 1871, 249; A. 159, 93). Beim Destillieren der Lösung von Trimethylen in konz. Schwefelsäure mit Wasser (GUSTAVSON, J. pr. [2] 36, 301). Entsteht in kleiner Menge bei der Gärung von Glycerin durch den Bacillus butylicus (FITZ, B. 13,

1311; MORIN, *Bl.* [2] **48**, 803). — Entsteht neben Propionaldehyd, Hexan und gasförmigen Zersetzungsprodukten durch Elektrolyse von Natriumbutyrat bei Gegenwart von Natriumperchlorat (HOFER, MOEST, *A.* **323**, 289).

Darst. Propylalkohol wird aus dem Vorlauf von Rohspiritusfuselöl durch Fraktionierung abgeschieden (vgl. SCHÜPPHAUS, *Am. Soc.* **14**, 53). Darst. eines völlig entwässerten Propylalkohols mittels frischgeglühten Kalks: CRISMER, *C.* **1904** I, 1480.

Physikalische Eigenschaften des Propylalkohols.

Propylalkohol ist eine stark alkoholisch riechende Flüssigkeit; er brennt mit leuchtender Flamme (LI., *A.* **161**, 26). — Schmelzpunkt der glasig erstarrten Verbindung: —127° (CARRARA, COPPADORO, *G.* **33** I, 343). — Kp_{760}: 97,41° (korr.) (LI., *A.* **161**, 26; vgl. RAMSAY, YOUNG, *Transact. Royal Soc. A* **180**, 138). Kp_{760}: 97,19° (YOUNG, FORTEY, *Soc.* **81**, 725). Für Propylalkohol, welcher unter Luftdurchleiten siedete, fand KAHLBAUM (*B.* **16**, 2480) die folgenden Siedepunkte: Kp_{760}: 96,3°; $Kp_{88,12}$: 43,2°; $Kp_{39,6}$: 35,6°; $Kp_{30,2}$: 31,4°; $Kp_{16,72}$: 22,3°; $Kp_{10,22}$: 16,?°. — D_0^0: 0,8177 (ZANDER, *A.* **214**, 154; **224**, 79). D_4^0: 0,81923 (Y., F., *Soc.* **81**, 725). D^{15}: 0,8066 (LI., *A.* **161**, 26). D_0^{17}: 0,8069 (Z., *A.* **214**, 154). D_4^{20}: 0,8044 (BRÜHL, *A.* **200**, 174; **203**, 268; RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* **61**, 452; *Am. Soc.* **30**, 10). D_4^{20}: 0,80358 (CRISMER). $D_4^{97,1}$: 0,7366 (R. SCHIFF, *A.* **220**, 101). Dichten zwischen 0° und 94,4°: NACCARI, PAGLIANI, *J.* **1882**, 63. — n_α^{20}: 1,38345; n_D^{20}: 1,38543; n_γ^{20}: 1,39378 (BRÜHL, *A.* **200**, 174). $n_\alpha^{17,8}$: 1,3842; $n_D^{17,8}$: 1,3861; $n_\gamma^{17,8}$: 1,3945 (LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* **10**, 317). Über Brechungsvermögen vgl. auch EIJKMAN, *R.* **12**, 277. Absorptionsspektrum: SPRING, *R.* **16**, 1. Absorption im ultravioletten Spektrum: MAGINI, *R. A. L.* [5] **12** II, 358. — Dampftension: bei 16,5° 10,9 mm, bei 52,4° 101,1 mm, bei 59,9° 148,5 mm, bei 70,5° 247,7 mm. bei 82,1° 411,4 mm (KONOWALOW, *Ann. d. Physik* [N. F.] **14**, 41). Bestimmungen der Dampftension des Propylalkohols führten ferner aus: NACCARI, PAGLIANI, *J.* **1882**, 63; RICHARDSON, *Soc.* **49**, 763; SCHMIDT, *Ph. Ch.* **8**, 635; RAMSAY, YOUNG, *Transact. Royal Soc. A* **180**, 139. — Kompressibilität: RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* **61**, 452; *Am. Soc.* **30**, 10. — Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte: R. SCHIFF, *A.* **223**, 70. Oberflächenspannung und Binnendruck: RENARD, GUYE, *C.* **1907** I, 1478; RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* **61**, 452; *Am. Soc.* **30**, 10; WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 415; TRAUBE, *B.* **42**, 2186; *Ann. d. Physik* [4] **22**, 540; *Ph. Ch.* **68**, 293. — Viscosität: PŘIBRAM, HANDL, *M.* **2**, 664; GARTENMEISTER, *Ph. Ch.* **6**, 529; THORPE, RODGER, *Transact. Royal Soc. A* **185**, 533. — Verdampfungswärme: LOUGUININE, *A. ch.* [7] **13**, 338; BROWN, *Soc.* **83**, 991. Molekulare Verbrennungswärme für flüssigen Propylalkohol bei konst. Vol.: 484,1 Cal., bei konst. Druck: 484,9 Cal. (SUBOW, *C.* **1899** I, 586); für Propylalkohol-Dampf bei konst. Druck: 498,63 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 343). Spezifische Wärme: 0,593 (DE FORCRAND, *J.* **1885**, 209). Spezifische Wärme zwischen 21,5° und 90,1°: 0,675 (LOUGUININE, *A. ch.* [7] **13**, 307). Spezifische Wärme bei 20°: 0,579 (TIMOFEJEW, *C.* **1905** II, 429). Spezifische Wärmen bei verschiedenen Temperaturen: BOSE, *C.* **1907** I, 234; *Ph. Ch.* **58**, 587. Ausdehnungskoeffizient: ZANDER, *A.* **214**, 153. Kritische Temperatur: 254,1° (NADESCHDIN, Ж. [2] **14**, 539), 263,7° (RAMSAY, YOUNG, *Transact. Royal Soc. A* **180**, 156), 265,8° (SCHMIDT, *A.* **266**, 288; *Ph. Ch.* **8**, 646), 265° (CRISMER, *C.* **1904** I, 1481). Assoziation beim kritischen Punkt: FRIDERICH, *C.* **1906** II, 82. — Magnetische Drehung: SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* **11**, 785. Magnetische Suszeptibilität: HEINRICH, *C.* **1900** II, 156; PASCAL, *Bl.* [4] **5**, 1113. — Dielektrizitätskonstante: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* **10**, 316; DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309; ABEGG, SEITZ, *Ph. Ch.* **29**, 245. Elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309; O. v. BAEYER, *Ann. d. Physik* [4] **17**, 51. Elektrokapillare Funktion: GOUY, *C. r.* **132**, 823; *A. ch.* [8] **8**, 307; **9**, 133, 136, 137. Elektrisches Leitvermögen in flüssiger Bromwasserstoffsäure: ARCHIBALD, *Am. Soc.* **29**, 665.

Propylalkohol in Mischung und als Lösungsmittel.

Propylalkohol ist in völlig wasserfreiem Zustand stark hygroskopisch (CRISMER, *C.* **1904** I, 1480); er ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar (LI., *A.* **161**, 26) und wird durch Chlorcalcium aus der wäßrigen Lösung wieder abgeschieden (vgl. CHANCEL, *A.* **151**, 303). — Wärmetönung beim Mischen mit Wasser: CLARKE, *C.* **1905** I, 916; BOSE, *C.* **1906** II, 595; **1907** I, 234; *Ph. Ch.* **58**, 597. — Veränderung der kritischen Lösungstemperatur für Wasser durch Zusätze: TIMMERMANS, *Ph. Ch.* **58**, 200. — Der Siedepunkt des Propylalkohols wird durch Zusatz von Wasser erniedrigt (CHANCEL, *A.* **151**, 302). Propylalkohol bildet mit Wasser ein konstant siedendes Gemisch vom Kp_{760}: 87,7°, D_4^0: 0,88004 und der Zusammensetzung 71,69 °/₀ Propylalkohol und 28,31 °/₀ Wasser; die Zusammensetzung ändert sich aber mit dem Druck (KONOWALOW, *Ann. d. Physik* [N. F.] **14**, 46, 50, 51; RAMSAY, YOUNG, *Transact. Royal Soc. A* **180**, 157; Y., FORTEY, *Soc.* **81**, 724, 735). — Volumenänderung beim Mischen von Propylalkohol mit Wasser: CLARKE, *C.* **1905** I, 916; R., Y., *Transact. Royal Soc. A* **180**, 158; Y., F., *Soc.* **81**, 735. Spez. Gew. des

wäßrigen Propylalkohols: TRAUBE, *B.* 19, 881; Y., F., *Soc.* 81, 726; DUNSTAN, THOLE, *Soc.* 95, 1559. — Brechungsexponenten der Gemische von Propylalkohol mit Wasser: DOROSCHEWSKI, DWORZANCZYK, *C.* 1908 II, 1570. — Dampfdrucke der Gemische von Propylalkohol mit Wasser: KONOWALOW, *Ann. d. Physik* [N. F.] 14, 42; KUENEN, ROBSON, *C.* 1902 II, 419. — Viscosität der Gemische von Propylalkohol mit Wasser: I. TRAUBE, *B.* 19, 881; RUDORF, *Ph. Ch.* 43, 287; *Z. El. Ch.* 10, 473; DUNSTAN, *Soc.* 87, 12; *Ph. Ch.* 51, 733; D., THOLE, *Soc.* 95, 1559. — Kritische Temp. von wäßr. Propylalkohol: KUENEN, ROBSON, *C.* 1902 II, 419. — Löslichkeit von Propylalkohol in flüssigem CO_2: BÜCHNER, *Ph. Ch.* 54, 677. — Wärmetönung beim Mischen von Propylalkohol mit verschiedenen organischen Flüssigkeiten: TIMOFEJEW, *C.* 1905 II, 429. Volumen- und Temperaturänderung beim Mischen mit CH_3I: HOLMES, SAGEMAN, *Soc.* 95, 1936, 1942. Wärmetönung beim Mischen von Propylalkohol mit Methyl- resp. Äthylalkohol: BOSE, *C.* 1907 I, 224; *Ph. Ch.* 58, 597. Innere Reibung der Gemenge von Propylalkohol mit Methylalkohol und mit Äthylalkohol: HERZ, KUHN, *Z. a. Ch.* 60, 153.

Kryoskopisches Verhalten des Propylalkohols in Benzol: W. BILTZ, *Ph. Ch.* 29, 251; in absol. Schwefelsäure: OTTO, SCANDOLA, *G.* 39 II, 12. — Mol. Siedepunktserhöhung des Propylalkohols: 15,9 (BECKMANN, FUCHS. GERNHARDT, *Ph. Ch.* 18, 511).

Löslichkeit von NaI, NaBr, KI, NH_4Cl, NH_4Br, $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgI_2, $Hg(CN)_2$ in reinem Propylalkohol, sowie Löslichkeit dieser Salze in Gemischen von Propylalkohol mit Methylalkohol oder Äthylalkohol und Dichte und Viscosität der gesättigten Lösungen: H., K., *Z. a. Ch.* 60, 156, 159, 162. Dissoziationswärme von NaI, KI, NaCNS, KCNS in Propylalkohol: DUTOIT, DUPERTHUIS, *C.* 1909 I, 710. Viscosität und Grenzleitfähigkeit verd. Lösungen von NaI in Propylalkohol: DUTOIT, DUPERTHUIS, *C.* 1909 I, 711. Leitfähigkeit verschiedener Salze in Propylalkohol und in Propylalkohol-Wasser-Gemischen: DUTOIT, *Z. El. Ch.* 12, 642; JONES, LINDSAY, CARROLL, *Ph. Ch.* 56, 129.

Chemisches Verhalten des Propylalkohols.

Die Zers. des Propylalkohols durch Erhitzen in Gegenwart von Kontaktsubstanzen erfolgt in ähnlicher Weise wie beim Äthylalkohol (vgl. S. 300—302) je nach den Bedingungen in verschiedenen Richtungen. Folgende Beobachtungen liegen vor: Propylalkohol zerfällt beim Leiten über Zinkstaub, der auf 300—350° erhitzt ist, in Propylen und Wasser; das Wasser wird vom Zinkstaub weiter zu Wasserstoff reduziert (JAHN, *B.* 13, 988; vgl. auch IPATJEW, *B.* 34, 3586). Er zersetzt sich beim Leiten über Graphittiegelmasse bei 600° zu etwa 50 $^0/_0$ in Propylen und Wasser (IPATJEW, *B.* 35, 1059). Zerfällt beim Leiten über Al_2O_3 bei 560° in Propylen und Wasser (IP., *B.*, 36, 1997). Zerfällt beim Leiten über gelinde geglühtes Al_2O_3 bei 250° (SENDERENS, *Bl.* [4] 3, 201), über $AlPO_4$ bei 340° (SE., *C. r.* 144, 1110; *Bl.* [4] 1, 691) glatt in Propylen und Wasser. Findet die Zersetzung in Gegenwart von Al_2O_3 bei hohen Temperaturen und Drucken statt, so entsteht neben Propylen noch Dipropyläther (IP., *B.* 37, 2997; *C.* 1904 II, 1021). Propylalkohol zerfällt beim Leiten über feinpulverisierte, gereinigte Tierkohle bei ca. 300—400° der Hauptmenge nach in Propylen und Wasser, zum geringen Teil in Äthan und Formaldehyd (SE., *C. r.* 144, 382). Er liefert beim Leiten über reduziertes Kupfer bei 230—240° glatt Wasserstoff und Propionaldehyd; bei höheren Temperaturen wird der gebildete Propionaldehyd in CO und C_2H_6 zersetzt, bei Verwendung von reduziertem Nickel tritt schon von 185° an Propionaldehyd auf, der aber zum großen Teil der Zers. in CO und C_2H_6 anheimfällt (SABATIER, SE., *C. r.* 136, 923). Zersetzt sich beim Leiten über Bäckerkohle (braise de boulanger), die zuvor bei Rotglut ausgeglüht worden ist, bei 380° der Hauptmenge nach in Wasserstoff und Propionaldehyd bezw. Methankohlenwasserstoffe (darunter viel C_2H_6), in geringerem Maße in Wasser und Äthylenkohlenwasserstoffe (LEMOINE, *C. r.* 146, 1363; *Bl.* [4] 3, 980). Zersetzung bei hohen Temperaturen und Drucken in Gegenwart von Eisen: IP., *B.* 37, 2973; *C.* 1904 II, 1020. Über Erhitzen mit $ZnCl_2$ vgl. weiter unten.

Verhalten des Propylalkohols bei Einw. der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* 126, 620. Zersetzung durch elektrische Schwingungen: v. HEMPTINNE, *Ph. Ch.* 25, 291.

Entflammungstemperatur des Propylalkohols: RAIKOW, *Ch. Z.* 26, 437. — Bei der Oxydation von Propylalkohol durch Luftsauerstoff in Gegenwart von erhitztem, frisch reduziertem Kupfer entsteht hauptsächlich Propionaldehyd neben gasförmigen Produkten und etwas Aceton (ORLOW, *C.* 1908 II, 581). In Gegenwart einer glühenden Platinspirale entstehen Propionaldehyd und wenig des Acetals $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$ (TRILLAT, *Bl.* [3] 29, 38). Bei der Oxydation mit Chromsäure-Gemisch entstehen Propionaldehyd und Propionsäure (CHANCEL, *A.* 151, 300). Bei der elektrolytischen Oxydation entsteht Propionsäure neben sehr wenig Propionaldehyd (ELBS, BRUNNER, *Z. El. Ch.* 6, 606). Läßt sich durch alkal. $KMnO_4$ glatt in Propionsäure überführen (FOURNIER, *C. r.* 144, 333; vgl. *Bl.* [4] 5, 920). Wird durch Bacterium aceti zu Propionsäure oxydiert

(Brown, *Soc.* **49**, 177). Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen CO_2, Oxalsäure und Propylacetat (Klimenko, *B.* **9**, 1604). Beim längeren Erhitzen mit Fehlingscher Lösung auf 240° entstehen Milchsäure und Hydracrylsäure (Gaud, *C. r.* **119**, 905; *Bl.* [3] **13**, 159).

Propylalkohol liefert bei der Behandlung mit Chlor α.α-Dichlorpropionaldehyd und Propylchlorid (Spring, Tart, *Bl.* [3] **3**, 402). Über die Einw. von Chlor in der Kälte vgl.: Oddo, Cusmano, *G.* **35** I, 46. — Mit Brom werden α.α-Dibrompropionaldehyd und Propylbromid gebildet (Etard, *C. r.* **114**, 753). — Mit Jod und Kalilauge entsteht CHI_3 (Lieben, *A. Spl.* **7**, 230). Beim Eintragen von Jod in Natriumpropylat entstehen CHI_3 und eine Verbindung $CH_3\cdot CH(O\cdot C_3H_7)\cdot CH(OH)(O\cdot C_3H_7)$ (Kessler, *J. pr.* [2] **48**, 237). — Über den quantitativen Verlauf der Umsetzung mit PCl_3, mit PBr_3 und mit PI_3 vgl. Walker, Johnson, *Soc.* **87**, 1592.

Beim Auftröpfeln von Propylalkohol auf stark erhitztes $ZnCl_2$ entsteht wesentlich Propylen neben etwas Propionaldehyd (Le Bel, Greene, *Am.* **2**, 23; Berthelot, *C. r.* **129**, 487). Propylen wird auch bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf Propylalkohol gebildet (B., *C. r.* **129**, 488).

Propylalkohol liefert beim Kochen mit Natronlauge und gelbem HgO ein gelbes, gegen NH_3 und NaOH beständiges Mercarbid, das beim Erhitzen heftig explodiert und mit KCN-Lösung ein gelbes Cyanid ergibt (K. A. Hofmann, *B.* **31**, 1908).

Beim Erhitzen von Propylalkohol mit wenig CH_3I auf 218° entsteht Dipropyläther (Wolkow, Ж. **21**, 338). — Geschwindigkeit der Veresterung von Propylalkohol mit Trichloressigsäure: Michael, Wolgast, *B.* **42**, 3161. Bindung von CO_2 in Gegenwart von $Ca(OH)_2$: Siegfried, Howwjanz, *H.* **59**, 383.

Additionelle Verbindungen und Metallderivate des Propylalkohols.

$C_3H_8O + 5HCl$. F: —120° (?) (Archibald, Mc Intosh, *Soc.* **85**, 928). — $C_3H_8O + 2HBr$. F: —85° (?) (A., Mc I.). — $C_3H_8O + 2HI$. F: ca. —65° (A., Mc I.).

$5NaI + 3C_3H_8O$. Krystalle (Löb, *Am. Soc.* **27**, 1020). — $MgBr_2 + 6C_3H_8O$. *B.* Durch Auflösen des Ätherats $MgBr_2 + 2(C_2H_5)_2O$ in Propylalkohol (Menschutkin, *C.* **1906** I, 334, 742; *Z. a. Ch.* **52**, 11). Farblose, hygroskopische Krystalle. F: 52°. Sehr leicht löslich in Wasser. Löslichkeit in Propylalkohol. — $MgI_2 + 6C_3H_8O$. Zerfließlich, schwer krystallisierbar. F: 65—70° (M., *C.* **1906** I, 335, 742; *Z. a. Ch.* **52**, 15). — $CaCl_2 + 3C_3H_8O$. Nadeln (Göttig, *B.* **23**, 181). F: 87—88° (M., *C.* **1906** II, 1715; **1907** I, 329). — $AlCl_3 + 3C_3H_8O$ (Tischtschenko, *C.* **1900** I, 585).

Natriumpropylat. $Na\cdot O\cdot C_3H_7 + 2C_3H_8O$. *B.* Man läßt Natrium auf Propylalkohol im Wasserstoffstrom einwirken und destilliert den überschüssigen Propylalkohol ab (Geuther, Frölich, *A.* **202**, 295 Anm.). Nadeln (de Forcrand, *A. ch.* [6] **11**, 458). Geht bei 220° in das propylalkoholfreie Natriumpropylat über (G., F.). — $Na\cdot O\cdot C_3H_7$. Weiße, krystallinische, hygroskopische Masse. Lösungswärme: de F., *A. ch.* [6] **11**, 457. Leitvermögen von Natriumpropylat in absolutem, sowie in mit Methylalkohol gemischtem Propylalkohol: Tijmstra Bz., *Ph. Ch.* **49**, 355. Zersetzungsspannungen des Natriumpropylats in Propylalkohol: Carrara, Bringhenti, *G.* **33** I, 698. Oxydation zu Propionat in propylalkoh. Lösung durch Platinschwarz: Bringhenti, *G.* **36** I, 196. — **Kaliumpropylat** $K\cdot O\cdot C_3H_7$. An der Luft sehr veränderlich. Lösungswärme: de F., *A. ch.* [6] **11**, 465. — **Verbindung** $CaO + C_3H_8O$ [$= Ca(O\cdot C_3H_7)_2 + Ca(OH)_2$? vgl. Doby, *Z. a. Ch.* **35**, 103 Anm. 2]. *B.* Aus Propylalkohol und Ätzkalk bei 130° (Destrem, *A. ch.* [5] **27**, 16). Liefert bei der trocknen Destillation $CaCO_3$, Diäthylketon, Äthylen, Propylen, Methan und Wasserstoff (De., *A. ch.* [5] **27**, 35). — **Verbindung** $BaO + C_3H_8O$ [$= Ba(O\cdot C_3H_7)_2 + Ba(OH)_2$? vgl. Doby, *Z. a. Ch.* **35**, 103 Anm. 2]. Weiße, an der Luft sich schnell verändernde Masse. Wird durch Wasser sehr leicht in Propylalkohol und Baryt zersetzt (De., *A. ch.* [5] **27**, 15). Liefert bei der trocknen Destillation $BaCO_3$, Äthylen, Propylen, Methan und Wasserstoff (De., *A. ch.* [5] **27**, 32). — **Aluminiumpropylat** $Al(O\cdot C_3H_7)_3$. *B.* Man erhitzt Propylalkohol mit Aluminium und Jod und destilliert das Reaktionsprodukt im Vakuum (Gladstone, Tribe, *Soc.* **39**, 4). Aus Aluminium und Propylalkohol in Gegenwart von $SnCl_4$ (Hillyer, *Am.* **19**, 601). Durch Einw. von amalgamiertem Aluminium auf Propylalkohol (Tischtschenko, *C.* **1900** I, 10). F: 106—107° (bei raschem Erhitzen); Kp_{14}: 248°; D^{20}_4: 1,0578 (Ti., *C.* **1900** I, 12). Beim Zersetzen in der Hitze entstehen Al_2O_3, Propylalkohol, Dipropyläther, Propylen, Wasserstoff (Ti., *C.* **1900** I, 585). — **Verbindung** $ClTi(O\cdot C_3H_7)_3 + HCl$. *B.* Durch Eintragen von $TiCl_4$ in überschüssigen, wasserfreien Propylalkohol und Abdestillieren eines Teiles des Alkohols (Rosenheim, Schnabel, *B.* **38**, 2780). Weiße Krystalle. — **Verbindung** $Cl_3Sn(O\cdot C_3H_7)_3 + HCl$. *B.* Durch Eintragen von $SnCl_4$ unter Kühlung in überschüssigen wasserfreien Propylalkohol und Abdestillieren eines Teiles des Alkohols unter vermindertem Druck, bis die Masse sirupös wird (R., Sch., *B.* **38**, 2778). Krystalle. F: 163°.

Funktionelle Derivate (Äther, Ester) des Propylalkohols.

Methyl-propyl-äther $C_4H_{10}O = C_3H_7\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Natriumpropylat und CH_3I (CHANCEL, *A.* 151, 305; MICHAEL, WILSON, *B.* 39, 2573). Man läßt ein Gemisch aus Methyl- und Propylalkohol durch eine mindestens 6—8 ccm hohe Schicht von auf 122—126° erhitzter β-Naphthalinsulfonsäure oder Benzolsulfonsäure hindurchgehen (KRAFFT, *B.* 26, 2832; D. R. P. 69115; *Frdl.* III, 11). Aus $CH_2Cl\cdot O\cdot CH_3$ und $Zn(C_2H_5)_2$ (P. HENRY, *C. r.* 113, 369). — Kp_{761}: 41° (P. H.).; Kp: 38,9° (DOBRINER, *A.* 243, 2); Kp_{752}: 36,6—37,4° (KR.). D^{20}: 0,7381 (P. H.); D_0^0: 0,7471 (Do.); D^0: 0,7460 (KR.). Ausdehnung: Do. — Bei der Einw. von HI entstehen hauptsächlich Methyljodid und Propylalkohol, daneben etwas Propyljodid und Methylalkohol (M., W., *J. pr.* [2] 64, 107; *B.* 39, 2573).

Äthyl-propyl-äther $C_5H_{12}O = C_3H_7\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natriumpropylat und C_2H_5I (MICHAEL, WILSON, *B.* 39, 2574). Aus Natriumäthylat und Propylbromid (BRÜHL, *A.* 200, 177). Entsteht neben $(C_2H_5)_2O$ beim Erhitzen eines äquivalenten Gemisches aus Äthylalkohol und Propylalkohol mit H_2SO_4 (NORTON, PRESCOTT, *Am.* 6, 245). Durch Erwärmen von Dipropylsulfat mit alkoh. Kali auf 70—80° (NEF, *A.* 318, 11). Aus $CH_2Cl\cdot O\cdot C_2H_5$ und $Zn(C_2H_5)_2$ (P. HENRY, *C. r.* 113, 369). — Kp_{760}: 63—64° (B.); Kp: 63,6° (DOBRINER, *A.* 243, 4). D_4^{20}: 0,7386 (B.); D^{20}: 0,7474 (P. H.); D_0^0: 0,7545 (Do.). n_α^{20}: 1,36758; n_D^{20}: 1,36948; n_γ^{20}: 1,37765 (B.). Ausdehnung: Do. Kritische Temperatur: 233,4° (PAWLEWSKI, *B.* 16, 2634). — Bei der Einw. von HI entstehen Äthyljodid und Propyljodid (etwa im Verhältnis 2 : 1) neben den entsprechenden Alkoholen (M., W., *J. pr.* [2] 64, 106; *B.* 39, 2574).

β.β-Difluoräthyl-propyl-äther $C_5H_{10}OF_2 = C_3H_7\cdot O\cdot CH_2\cdot CHF_2$. *B.* Durch Einw. von Natriumpropylat auf Difluorbromäthan $CHF_2\cdot CH_2Br$, neben Difluoräthylen $CF_2:CH_2$ (SWARTS, *Bull. de l'Acad. Roy. de Belg.* 1901, 401; *C.* 1901 II, 804). — Kp: 89°.

β-Jodäthyl-propyl-äther $C_5H_{11}OI = C_3H_7\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2I$. *B.* Aus Äthylenjodid und Propylalkohol im Rohr bei 100° (KARVONEN, *B.* 42, 692). — Kp_{760}: 175—175,3°. D_4: 1,5379.

Dipropyläther $C_6H_{14}O = C_3H_7\cdot O\cdot C_3H_7$. *B.* Aus Propyljodid und Kaliumpropylat (CHANCEL, *A.* 151, 304). Aus Propyljodid und Ag_2O oder HgO (LINNEMANN, *A.* 161, 37). Beim Erhitzen von Propylalkohol mit Schwefelsäure auf 135° (NORTON, PRESCOTT, *Am.* 6, 243; vgl. ODDO, CUSMANO, *G.* 33 II, 420), mit Benzolsulfonsäure auf 125° (KRAFFT, *B.* 26, 2833; D. R. P. 69115; *Frdl.* III, 11), mit $^1/_{10}$ seines Gew. an sublimiertem $FeCl_3$ auf 145—155° (O., C., *G.* 33 II, 422; vgl. O., *G.* 31 I, 320), mit $^1/_5$ seines Gew. Chinolinhydrochlorid während 6 Tage im Rohr auf 180° (VAN HOVE, *C.* 1907 I, 235). Durch direkte Hydrierung von Diallyläther in Gegenwart von Nickel bei 135—140° (SABATIER, *C. r.* 144, 880; S., MAILHE, *A. ch.* [8] 16, 72). — Flüssig. Kp: 90,7° (i. D.); $D_0^{20,2}$: 0,7443 (ZANDER, *A.* 214, 163). Kp: 91—91,2°; $D^{19,4}$: 0,7465 (VAN H.). Ausdehnungskoeffizient: Z. — Liefert bei der Einw. von Chlor den Dichlor-dipropyläther $CH_3\cdot CHCl\cdot CHCl\cdot O\cdot C_3H_7$ (s. bei α-Chlorpropionaldehyd, Syst. No. 82) (vgl. O., C., *G.* 35 I, 46) und x.x.x-Trichlor-dipropyläther (s. u.) (O., C., *G.* 33 II, 424).

x.x.x-Trichlor-dipropyläther $C_6H_{11}OCl_3$. *B.* Neben $CH_3\cdot CHCl\cdot CHCl\cdot O\cdot C_3H_7$ beim Leiten eines Chlorstromes durch Dipropyläther (ODDO, CUSMANO, *G.* 33 II, 424). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{26}: 133—138°; Kp: 199—205° (Zers.). — Reduziert siedende ammoniakal. $AgNO_3$-Lösung und färbt mit SO_2 entfärbte Fuchsinlösung.

Propylschweflige Säure $C_3H_8O_3S = C_3H_7\cdot O\cdot SO_2H$. — $Na\cdot C_3H_7O_3S$. Blättchen. Gibt an der Luft SO_2 ab (ROSENHEIM, SAROW, *B.* 38, 1301).

Dipropylsulfit $C_6H_{14}O_3S = OS(O\cdot C_3H_7)_2$. Flüssig. Kp: 194° (ROSENHEIM, SAROW, *B.* 38, 1300).

Propylschwefelsäure $C_3H_8O_4S = C_3H_7\cdot O\cdot SO_2\cdot OH$ (CHANCEL, *J.* 1858, 504). Elektrisches Leitungsvermögen der Säure und ihres Natriumsalzes: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 76, 81. — $K\cdot C_3H_7O_4S$. Nadeln, leicht löslich in Wasser (CH.). — $Ba(C_3H_7O_4S)_2 + 3H_2O$ (C. SCHMIDT, *Z.* 1870, 576).

Dipropylsulfat $C_6H_{14}O_4S = O_2S(O\cdot C_3H_7)_2$. *B.* Bei der Absorption von Trimethylen durch reine Schwefelsäure (BERTHELOT, *A. ch.* [7] 4, 102). Man erhitzt Propyljodid und Silbersulfat mit absolutem Äther 12 Std. lang auf 130° (NEF, *A.* 318, 41). — Angenehm riechendes Öl. Kp_{20}: 120°; Kp_{17}: 117—118°; $D^{20,5}$: 1,11 (N.). — Zerfällt beim Erhitzen auf 140—170° in Propylen, CO_2, SO_2, Kohle und Schwefelsäure (N.). Wird von Wasser oder verd. wäßr. Alkali in der Kälte äußerst langsam angegriffen (N.). Zerfällt mit Kali bei 100° im Rohr langsam in Schwefelsäure und Propylalkohol (B.). Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kali (2 Mol.) auf 70—80° Äthyl-propyl-äther und propylschwefelsaures Kalium (N., *A.* 318, 11).

Propylthioschwefelsäure, Propylunterschweflige Säure $C_3H_8O_3S_2 = C_3H_7\cdot S\cdot SO_2\cdot OH$. — $3Na\cdot C_3H_7O_3S_2 + 5H_2O$ (Spring, Legros, *B.* 15, 1938).

Propylnitrit $C_3H_7O_2N = C_3H_7\cdot O\cdot NO$. Kp: 43—46° (Cahours, *J.* 1874, 333), 57° (Bertoni, Truffi, *J.* 1883, 853). D^{21}: 0,935 (C.); $D^{20}_{4,vac}$: 0,8864 (Löwenherz, *Ph. Ch.* 6, 558); D^0: 0,9981 (Příbram, Handl, *M.* 2, 655). n_α^{20}: 1,3590; n_D^{20}: 1,3613; n_β^{20}: 1,3669 (L.; vgl. Brühl, *Ph. Ch.* 16, 214). Viscosität: P., H.

Propylnitrat $C_3H_7O_3N = C_3H_7\cdot O\cdot NO_2$. *Darst.* 25 g Salpetersäure, 15 g Propylalkohol und $2^1/_2$—3 g Harnstoff werden destilliert, bis die Temperatur des Gemisches 95° zeigt; dann gießt man ein Gemenge gleicher Volume Salpetersäure und Propylalkohol nach, erhitzt, bis die Temperatur des Gemisches auf 105° gestiegen ist, fügt dann wieder gleich viel Säure und Alkohol zu usw. Die Salpetersäure (spez. Gew.: 1,4) muß vor der Anwendung mit Harnstoff (6 g auf 1 l) aufgekocht sein (Wallach, Schulze, *B.* 14, 421). — Kp: 110,5°; D^5: 1,0747; D^{15}: 1,0631; D^{25}: 1,0531 (Perkin, *Soc.* 55, 683); $D^{20}_{4,vac}$: 1,0580 (Löwenherz, *B.* 23, 2181; *Ph. Ch.* 6, 556). n_α^{20}: 1,3948; n_D^{20}: 1,3972; n_β^{20}: 1,4029 (L.; vgl. Brühl, *Ph. Ch.* 16, 214). Magnetisches Drehungsvermögen: Perkin, *Soc.* 55, 683. Dielektrizitätskonstante: Schlundt, *C.* 1902 I, 3. — Über die Verseifung durch Alkali vgl.: Klason, Carlson, *B.* 40, 4183; Carlson, *B.* 40, 4191; *C.* 1908 I, 934.

Dipropylphosphit $C_6H_{15}O_3P = (C_3H_7\cdot O)_2P\cdot OH$. Kp_{8-10}: 91°; D_0^0: 1,0366; D_0^{20}: 1,0207 (Arbusow, *B.* 38, 1172; *C.* 1906 II, 749).

Tripropylphosphit $C_9H_{21}O_3P = P(O\cdot C_3H_7)_3$. Kp_{760}: 206—207°; Kp_{8-10}: 83°; D_0^0: 0,9705; $D_0^{19,5}$: 0,9503 (A., *B.* 38, 1172; *C.* 1906 II, 749). — $P(O\cdot C_3H_7)_3 + CuCl$. Flüssig (A.). — $P(O\cdot C_3H_7)_3 + CuBr$. Flüssig (A.). — $P(O\cdot C_3H_7)_3 + CuI$. F: 64—65° (A.). — $P(O\cdot C_3H_7)_3 + PtCl_2$. Krystalle (aus Alkohol) (Pomey, *J.* 1887, 612).

Dichlorid der propylphosphorigen Säure $C_3H_7OCl_2P = C_3H_7\cdot O\cdot PCl_2$. Farblose Flüssigkeit, an der Luft rauchend. Kp_{765}: 144°; D_4^0: 1,2495; D_4^{20}: 1,2278; D_4^{144}: 1,1121; n_D^{20}: 1,46604 (Kowalewski, *C.* 1897 II, 333).

Monopropylhypophosphat $C_3H_{10}O_6P_2 = C_3H_7\cdot O\cdot P_2O_2(OH)_3$. — $Ba\cdot C_3H_8O_6P_2 + 6H_2O$. Nadeln (Sänger, *A.* 232, 14).

Tetrapropylhypophosphat $C_{12}H_{28}O_6P_2 = P_2O_2(O\cdot C_3H_7)_4$. Sehr dickflüssig. Spez. Gew.: 1,134 bei 15°. Unlöslich in kaltem Wasser (Sänger, *A.* 232, 12).

Monopropylphosphat $C_3H_9O_4P = C_3H_7\cdot O\cdot PO(OH)_2$. — $Ba\cdot C_3H_7O_4P + 2H_2O$. Krystalle. Verliert das Krystallwasser bei längerem Stehen in trockner Luft. Leichter löslich in Wasser in der Kälte als in der Wärme; 100 g der gesättigten wäßr. Lösung enthalten bei 20,5°: 8,08 g, bei 60°: 6,98 g, bei 85°: 3,87 g an wasserfreiem Salz (Cavalier, Prost, *Bl.* [3] 23, 679; vgl. Winssinger, *Bl.* [2] 48, 111).

Dipropylphosphat $C_6H_{15}O_4P = (C_3H_7\cdot O)_2PO\cdot OH$. — $Pb(C_6H_{14}O_4P)_2$. Nadeln. F: 145° bis 147° (C., P., *Bl.* [3] 23, 679). Zersetzt sich bei 210° in Mono- und Tripropyl-phosphat.

Tripropylphosphat $C_9H_{21}O_4P = PO(O\cdot C_3H_7)_3$ (vgl. Winssinger, *Bl.* [2] 48, 111). Flüssig. Kp_{67}: 138°; Kp_{22}: 133,5° (C., P., *Bl.* [3] 23, 678); Kp_{8-10}: 120,5—121,5°; D^0: 1,0282 (Arbusow, *B.* 38, 1172; *C.* 1906 II, 749).

Tetrapropylpyrophosphat $C_{12}H_{28}O_7P_2 = P_2O_3(O\cdot C_3H_7)_4$. Flüssig, zersetzt sich in der Hitze. Löslich in Benzol, CS_2, CCl_4, Äther, unlöslich in Wasser (Cavalier, *C. r.* 142, 886).

Propylesterdichlorid der Thiophosphorsäure $C_3H_7OCl_2SP = C_3H_7\cdot O\cdot PSCl_2$. Farblose Flüssigkeit. Kp_{20}: 84°; D_0^0: 1,3344 (Pistschimuka, *B.* 41, 3854).

Tripropylarsenit $C_9H_{21}O_3As = As(O\cdot C_3H_7)_3$. Kp: 217° (Auger, *C. r.* 143, 909). Wird durch Wasser sehr schnell zersetzt (Lang, Mackey, Gortner, *Soc.* 93, 1367).

Tripropylantimonit $C_9H_{21}O_3Sb = Sb(O\cdot C_3H_7)_3$. Gelbe Flüssigkeit. Kp_{30}: 143°. D: 1,042. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol. — Zersetzt sich bei 200°; wird durch Wasser sofort gespalten (Mackey, *Soc.* 95, 607).

Silicoorthoameisensäuretripropylester $C_9H_{22}O_3Si = SiH(O\cdot C_3H_7)_3$. Wasserhelle Flüssigkeit von starkem, nicht angenehmem Geruch und süßlichem Geschmack. Kp: 191° bis 192°; $D_4^{16,5}$: 0,885 (Tauber, *B.* 38, 1662).

Tetrapropylsilicat $C_{12}H_{28}O_4Si = (C_3H_7\cdot O)_4Si$. Kp: 225—227°; D^{16}: 0,915 (Cahours, *J.* 1874, 497); $D_4^{20,1}$: 0,9158; n_α: 1,39957; n_D: 1,40159; n_γ: 1,41024 (Abati, *G.* 27 II, 444).

Chlor-tris-[propyloxy]-silican $C_9H_{21}O_3ClSi = (C_3H_7\cdot O)_3SiCl$. Kp: 208—210°; D: 0,980 (C., *J.* 1874, 497).

Dichlor-bis-[propyloxy]-silican $C_6H_{14}O_2Cl_2Si = (C_3H_7\cdot O)_2SiCl_2$. Kp: 185—188°; D: 1,028 (C., *J.* 1874, 498).

Hexapropyldisilicat $C_{18}H_{42}O_7Si_2 = Si_2O(O\cdot C_3H_7)_6$. Kp_{30}: 195°. $D_4^{20,6}$: 0,97694. n_α: 1,40566; n_D: 1,40759; n_γ: 1,41652 (Abati, *G.* 27 II, 446).

Tripropylborat $C_9H_{21}O_3B = B(O\cdot C_3H_7)_3$. Kp: 172—175°. Spez. Gew.: 0,867 bei 16° (Cahours, *J.* 1874, 498; s. ferner Khotinsky, Melamed, *B.* 42, 3091).

Substitutionsprodukte des Propylalkohols und ihre funktionellen Derivate.

2-Chlorpropanol-(1), β-Chlor-α-oxy-propan, β-Chlor-propylalkohol, prim.-Propylenchlorhydrin $C_3H_7OCl = CH_3\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus seinem Acetylderivat durch Erhitzen mit Methylalkohol (Henry, *C.* 1902 II, 929; *R.* 22, 210, 331). In geringer Menge aus Propylen und HOCl neben viel $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl$ (H., *C. r.* 79, 1203, 1258; 134, 1070; *C.* 1906 II, 1551; *R.* 26, 138; vgl. Michael, *J. pr.* [2] 60, 463; 64, 102). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{764}: 133—134° (korr.) (H., *C.* 1902 II, 1093; *R.* 22, 209, 332). D^{20}: 1,103; n_D^{20}: 1,43623 (H., *C.* 1903 II, 486; *R.* 22, 331). — Liefert mit konz. Kalilauge Propylenoxyd. HNO_3 oxydiert zu α-Chlorpropionsäure, Essigsäure und Oxalsäure, CrO_3 zu Essigsäure und Ameisensäure (H., *C.* 1903 II, 486; *R.* 22, 341).

β-Chlorpropyl-nitrit $C_3H_6O_2NCl = CH_3\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot O\cdot NO$. Kp: 105—106° (Henry, *C.* 1903 I, 436; *R.* 22, 248).

3-Chlor-propanol-(1), γ-Chlor-α-oxy-propan, γ-Chlor-propylalkohol, Trimethylenchlorhydrin $C_3H_7OCl = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Trimethylenglykol und Salzsäure bei 100°, neben Trimethylenchlorid (Reboul, *A. ch.* [5] 14, 491). Bei ½-stdg. Kochen von 70 g Trimethylenchloroacetat mit 32 g 1—2 %iger methylalkoh. Chlorwasserstoffsäure (Henry, *C.* 1907 I, 1314). — Flüssig. Kp: 160—162° (korr.); spez. Gew.: 1,132 bei 17° (R.). Löslich in 2 Tln. Wasser (R.). — Geschwindigkeit der Reaktion mit KOH: Petrenko-Kritschenko, Konschin, *A.* 342, 55; *C.* 1906 I, 737.

Methyl-γ-chlorpropyl-äther $C_4H_9OCl = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Chlor-1-brompropan und 1 Mol.-Gew. Natriummethylat (Haworth, Perkin, *Soc.* 65, 597). — Flüssig. Kp: 116—118°.

Äthyl-γ-chlorpropyl-äther $C_5H_{11}OCl = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 3-Chlor-1-brom-propan mit 1 Mol.-Gew. alkoholischem Natriumäthylat (Haworth, Perkin, *Soc.* 65, 596). Aus dem Trimethylenglykolmonäthyläther durch PCl_5 (Noyes, *Am.* 19, 769). — Öl. Kp: 132—134° (H., P.); Kp: 130—131°; D_{20}^{20}: 0,957 (N.). — Beim Behandeln der ätherischen Lösung mit Natrium entsteht wenig Hexandiol-(1.6)-diäthyläther (N.).

γ-Chlorpropyl-nitrat $C_3H_6O_3NCl = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Chlor-propanol-(1) und HNO_3 (Henry, *Bl.* [3] 15, 1224). Aus 3-Chlor-1-brom-propan und $AgNO_3$ (H.). — Kp: 173°.

2.3-Dichlor-propanol-(1), β.γ-Dichlor-α-oxy-propan, β.γ-Dichlor-propylalkohol, Allylalkoholdichlorid, asymm. Glycerin-dichlorhydrin, β-Dichlorhydrin $C_3H_6OCl_2 = CH_2Cl\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in Allylalkohol (Tollens, *A.* 156, 164; Hübner, Müller, *A.* 159, 179; vgl. Tornöe, *B.* 24 2672). Aus Allylchlorid und ClHO (von Gegerfelt, *A.* 154, 247; *B.* 6, 720; Henry, *B.* 3, 352; 7, 414). — Kp: 182° (T.). Spez. Gew.: 1,3799 bei 0°, 1,3681 bei 11,5° (T.), 1,355 bei 17,5° (v. G., *A.* 154, 249). — Gibt mit Kali Epichlorhydrin C_3H_5OCl (Münder, Tollens, *Z.* 1871, 252). Wird von Salpetersäure zu α.β-Dichlorpropionsäure oxydiert (He., *B.* 7, 414; Werigo, Melikow, *B.* 10, 1500). HI (und Phosphor) erzeugt bei 180° Isopropyljodid und anscheinend etwas Isopropylchlorid (Tornöe, *B.* 24, 2673). Durch Einw. von Trimethylamin in Alkohol bei 100° entsteht Oxytrimethylenbistrimethylammoniumchlorid $ClN(CH_3)_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3Cl$ (E. Schmidt, Hartmann, *A.* 337, 112).

Äthyl-β.γ-dichlorpropyl-äther $C_5H_{10}OCl_2 = CH_2Cl\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylallyläther und Chlor (Markownikow, *Z.* 1865, 554). — Kp: 165°.

β.γ-Dichlorpropyl-nitrat $C_3H_5O_3NCl_2 = CH_2Cl\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Aus $CH_2Cl\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot OH$ und Salpetersäure (Henry, *J.* 1874, 341). — Kp: 180°; spez. Gew: 1,3 bei 7°.

3-Brom-propanol-(1), γ-Brom-propylalkohol, Trimethylenbromhydrin $C_3H_7OBr = CH_2Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Man leitet Bromwasserstoffgas bis zur Sättigung in ein Gemisch von 100 Tln. Trimethylenglykol und 70 Tln. Bromwasserstoffsäure (Kp: 125° bis 126°) und erhitzt das Gemisch im Rohr 4—5 Stunden lang im Wasserbade. Dann wird mit Wasser verdünnt, die vom Trimethylenbromid getrennte Flüssigkeit mit Soda neutralisiert und mit Äther ausgeschüttelt. Man destilliert die ätherische Lösung erst im Wasserbade und dann bei höherer Temperatur im Vakuum (Frühling, *M.* 3, 697). —

Dickliche Flüssigkeit. Kp: 98—112° bei 185 mm. Spez. Gew.: 1,5374 bei 20°. Löslich in 6 Tln. kalten Wassers.

Äthyl-γ-brompropyl-äther $C_5H_{11}OBr = CH_2Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* 10 Tle. Trimethylenbromid, 1 Tl. Zinkbromid und 10 Tle. 95%iger Alkohol werden im zugeschmolzenen Rohr 7 Tage auf 100° erhitzt; anstatt Zinkbromid kann man auch Zinkoxyd benutzen (Wolkow, Menschutkin, Ж. 30, 559; *B.* 31, 3070). Aus dem Trimethylenglykolmonoäthyläther durch PBr_3 (Noyes, *Am.* 19, 769). — Kp: 147—148°; D°: 1,2597 (W., M.). Kp: 150—151°; D[illegible]: 1,300 (N.). Unlöslich in Wasser. — Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Alkohol entsteht reichlich Propylen (W., M.).

3-Chlor-2-brom-propanol-(1), γ-Chlor-β-brom-propylalkohol $C_3H_6OClBr = CH_2Cl\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Allylchlorid und unterbromiger Säure (Henry, *B.* 7, 757; *C.* 1906 II, 1551; *R.* 26, 151; vgl. auch H., *B.* 3, 600). — Kp_{760}: 197—198°. D^{11}: 1,759. — Läßt sich durch HNO_3 zu β-Chlor-α-brom-propionsäure oxydieren.

γ-Chlor-β-brom-propyl-nitrat $C_3H_5O_3NCl = CH_2Cl\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Aus γ-Chlor-β-brom-propylalkohol durch Salpeterschwefelsäure (vgl. Henry, *B.* 4, 703; *C.* 1906 II. 1551; *R.* 26, 153). — Kp: ca. 200° (teilweise Zers.). D^{17}: 1,8.

2-Chlor-3-brom-propanol-(1), β-Chlor-γ-brom-propylalkohol $C_3H_6OClBr = CH_2Br\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Allylbromid und unterchloriger Säure (Henry, *B.* 3, 352; 7, 415; *C.* 1906 II, 1551; *R.* 26, 151; Lauch, *B.* 18, 2288; vgl. auch H., *B.* 3, 600). — Kp: 197°; D^9: 1,7641 (H., *B.* 3, 352). — Gibt bei der Oxydation mit HNO_3 α-Chlor-β-brom-propionsäure (H., *B.* 7, 758; *C.* 1906 I, 1551; *R.* 26, 153).

β-Chlor-γ-brom-propyl-nitrat $C_3H_5O_3NCl = CH_2Br\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot O\cdot NO_2$. Bildung und Eigenschaften wie bei γ-Chlor-β-brom-propylnitrat (vgl. Henry, *B.* 4, 703; *C.* 1906 II. 1551; *R.* 26, 153).

2.3-Dibrom-propanol-(1), β.γ-Dibrom-propylalkohol, Allylalkoholdibromid, asymm. Glycerin-dibromhydrin, β-Dibromhydrin $C_3H_6OBr_2 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Allylalkohol und Brom (Kekulé, *A. Spl.* 1, 138; Markownikow, *J.* 1864, 490; Tollens, *A.* 156, 166; Münder, T., *A.* 167, 224; Michael, Norton, *Am.* 2, 18; Fink, *M.* 8, 562; Bilmann, *J. pr.* [2] 61, 215). — *Darst.* Eine Lösung von 500 g Allylalkohol in 2 l CS_2, die in einer Kältemischung geschüttelt wird, versetzt man im Verlauf von 2 Stdn. allmählich mit einem Gemisch aus 1360 g Brom und dem gleichen Volumen CS_2. Wenn nach 10 Minuten langem Schütteln die Brom-Färbung nicht mehr verschwindet, destilliert man den CS_2 ab und fraktioniert den Rückstand bei vermindertem Druck (Kohler, *Am.* 42, 381). Ausbeute 91% der Theorie. — Kp: 118° bei 17 mm (F.); Kp: 219° (korr.) (unter geringer Zers.) (Weger, *A.* 221, 83). Spez. Gew.: 2,1682 bei 0° (W., vgl. indes *J. pr.* [2] 61, 217 Anm. 3). Ausdehnung: W. — Bei der Oxydation mit Salpetersäure werden α.β-Dibrompropionsäure, Oxalsäure und Tribromhydrin $C_3H_5Br_3$ gebildet (M., T.; B.; Ko.); auch die Einw. von $KMnO_4$ und H_2SO_4 führt zu α.β-Dibrompropionsäure (B.). Bei der Einw. von Trimethylamin in Alkohol bei 100° entsteht Oxytrimethylenbistrimethylammoniumbromid $BrN(CH_3)_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3Br$ (E. Schmidt, Hartmann, *A.* 337, 111). — $Al(O\cdot C_3H_5Br_2)_3$. *B.* Aus Aluminiumisopropylat und β.γ-Dibrompropylalkohol (Tischtschenko, *C.* 1900 I, 585). Zähe hygroskopische Masse, unlöslich in Petroläther.

Methyl-β.γ-dibrompropyl-äther $C_4H_8OBr_2 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylallyläther und Brom (Henry, *B.* 5, 455). — Kp: 185°. — Zerfällt bei der Destillation über festem Natron in HBr und $CH_2:CBr\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$.

Äthyl-β.γ-dibrompropyl-äther $C_5H_{10}OBr_2 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylallyläther und Brom (Markownikow, *Z.* 1865, 554). — Kp: 193—195°. — Durch Natriumamalgam entsteht Äthylallyläther.

β.γ-Dibrompropyl-nitrat $C_3H_5O_3NBr_2 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Aus β.γ-Dibrompropylalkohol und konz. Salpetersäure (Aschan, *B.* 23, 1827). — Dickes Öl. Kp: 106—107° bei 26 mm.

Tris-β.γ-dibrompropyl-borat $C_9H_{15}O_3Br_6B = (CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot O)_3B$. *B.* Aus Triallylborat und Brom in CCl_4 (Councler, *J. pr.* [2] 18, 380). — Dickflüssig. — Zersetzt sich über 120°. Zerfällt mit Wasser in Borsäure und β.γ-Dibrompropylalkohol.

Äthyl-[γ-chlor-β.γ-dibrom-propyl]-äther $C_5H_9OClBr_2 = CHClBr\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus $CHCl:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$ und Brom (Friedel, Silva, *J.* 1872, 324). — Siedet unter Zersetzung gegen 220°.

2.2.3-Tribrom-propanol-(1), β.β.γ-Tribrom-propylalkohol $C_3H_5OBr_3 = CH_2Br\cdot CBr_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus $CH_2:CBr\cdot CH_2\cdot OH$ und Brom (Lespieau, *A. ch.* [7] 11, 254). — Sirupöse Flüssigkeit. Kp_{18}: 125—129°.

Methyl-β.β.γ-tribrompropyl-äther $C_4H_7OBr_3 = CH_2Br\cdot CBr_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus $CH_2:CBr\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$ und Brom in der Kälte (LESPIEAU, *Bl.* [3] 13, 630; *A. ch.* [7] 11, 255). — Campherartig riechendes Öl. Erstarrt bei —79°. Kp_{25}: 118—119°. D^0: 2,229. — Liefert mit Natriummethylat $CHBr:CBr\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$.

2.3.3-Tribrom-propanol-(1), β.γ.γ-Tribrom-propylalkohol $C_3H_5OBr_3 = CHBr_2\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus $CHBr:CH\cdot CH_2\cdot OH$ und Brom (LESPIEAU, *A. ch.* [7] 11, 254). — Sirupöse Flüssigkeit. Kp_{27}: 155—157°.

Methyl-β.γ.γ-tribrompropyl-äther $C_4H_7OBr_3 = CHBr_2\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus $CHBr:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$ und Brom (LESPIEAU, *A. ch.* [7] 11, 256). — Kp_{25}: 133—135°.

2.2.3.3-Tetrabrom-propanol-(1), β.β.γ.γ-Tetrabrom-propylalkohol $C_3H_4OBr_4 = CHBr_2\cdot CBr_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus $CHBr:CBr\cdot CH_2\cdot OH$ und Brom (LESPIEAU, *A. ch.* [7] 11, 265). — Sirupöse Flüssigkeit. Kp_{20}: 164—168°.

Methyl-β.β.γ.γ-tetrabrompropyl-äther $C_4H_6OBr_4 = CHBr_2\cdot CBr_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus $CHBr:CBr\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$ und Brom (LESPIEAU, *Bl.* [3] 13, 632; *A. ch.* [7] 11, 265). — Flüssigkeit. Kp_{26}: 140—145°.

3-Jod-propanol-(1), γ-Jod-propylalkohol, Trimethylenjodhydrin $C_3H_7OI = CH_2I\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlorhydrin (S. 356) durch NaI in methylalkoholischer Lösung (HENRY, *C.* 1897 II, 344). — Dickliche Flüssigkeit von schwachem Rettichgeruch und scharfem Geschmack; färbt sich am Licht. Kp_{38}: 115°; Kp_{760}: 225°. D^{12}: 2,349. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Liefert mit $AgNO_2$ in Äther γ-Nitro-propylalkohol (H., *C.* 1897 II, 337).

Methyl-γ-jodpropyl-äther $C_4H_9OI = CH_2I\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-γ-chlorpropyl-äther und NaI in siedender alkoh. Lösung (HAMONET, *Bl.* [3] 33, 528). — Schwach gefärbte Flüssigkeit. Kp: 159°. D^{18}: 1,677.

Äthyl-γ-jodpropyl-äther $C_5H_{11}OI = CH_2I\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Trimethylenglykolmonoäthyläther und P_2I_4 (NOYES, *Am.* 19, 770). — Farblose Flüssigkeit. Wird beim Stehen braun. Kp: 130—134°. D_{20}^{20}: 1,585. Leicht löslich in konz. Schwefelsäure, wird durch Wasser unverändert ausgeschieden. — Beim Behandeln mit Natrium in Äther entsteht Hexandiol-(1.6)-diäthyläther.

Chlor-jod-propanol-(1) C_3H_6OClI. *B.* Ein Gemisch von 3-Chlor-2-jod-propanol-(1) $CH_2Cl\cdot CHI\cdot CH_2\cdot OH$ und 2-Chlor-3-jod-propanol-(1) $CH_2I\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot OH$ entsteht beim Zusammenbringen von Allylalkohol mit Chlorjod (BIGOT, *A. ch.* [6] 22, 465; vgl. HENRY, *B.* 3, 351). — Beim Eintragen von festem Natron in die ätherische Lösung des Gemisches entstehen Allylalkohol, α- und β-Epichlorhydrin C_3H_5OCl, α- und β-Epijodhydrin C_3H_5OI (B.).

Methyl-chlorjodpropyl-äther $C_4H_8OClI = C_2H_3ClI\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylallyläther und Chlorjod (SILVA, *B.* 8, 1469). — Kp: 195—196°.

2.3-Dijod-propanol-(1), β.γ-Dijod-propylalkohol, asymm. Glycerin-dijodhydrin, Allylalkohol-dijodid $C_3H_6OI_2 = CH_2I\cdot CHI\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch allmähliches Versetzen von 25 Tln. Jod mit 10 Tln. Allylalkohol (HÜBNER, LELLMANN, *B.* 14, 207). — Nadeln, die sich am Lichte und in der Wärme rasch braun färben. Schmilzt bei 45° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, Benzol. — Beim Erhitzen entsteht Para-β-jodpropionaldehyd (CHARON, PAIX-SÉAILLES, *C. r.* 130, 1631).

2-Nitropropanol-(1), β-Nitro-propylalkohol $C_3H_7O_3N = CH_3\cdot CH(NO_2)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* 30 g wäßrige 35%ige Formaldehydlösung werden, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, mit 25 g Nitroäthan versetzt und mit K_2CO_3 in Stücken geschüttelt; die wäßrige Lösung wird ausgeäthert, der Ätherrückstand durch Ausfrierenlassen von Nitroisobutylenglykol $NO_2\cdot C(CH_2\cdot OH)_2\cdot CH_3$ befreit und der Rückstand in vacuo destilliert (HENRY, *C.* 1897 I, 741). — Farblose, dicke, zähe Flüssigkeit. Kp_{38}: 120—122°. D^4: 1,209. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Wird durch PCl_5 in Nitropropylchlorid, durch Formaldehyd in Nitroisobutylenglykol verwandelt.

3-Nitropropanol-(1), γ-Nitro-propylalkohol $C_3H_7O_3N = CH_2(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Umsetzung von Trimethylenjodhydrin mit $AgNO_2$ in ätherischer Lösung (HENRY, *C.* 1897 II, 337). — Dickliches Öl von schwach stechendem Geruch und Geschmack. Kp_{32}: 138—140°. D^{13}: 1,173. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther usw.

2-Chlor-2-nitro-propanol-(1), β-Chlor-β-nitro-propylalkohol $C_3H_6O_3NCl = CH_3\cdot CCl(NO_2)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Chlornitroäthan und Formaldehyd durch $KHCO_3$ (HENRY, *C.* 1897 II, 338). — Zähes farbloses Öl, erstarrt allmählich zu prismatischen Nadeln. F: 13,5°. Kp_{44}: 115°. D^{14}: 1,370.

2-Brom-2-nitro-propanol-(1), β-Brom-β-nitro-propylalkohol $C_3H_6O_3NBr = CH_3\cdot CBr(NO_2)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Bromnitroäthan und Formaldehyd (HENRY, *C.* 1897 II, 338). — Nadeln von scharfem Geschmack. F: 42°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther usw.

Schwefelanalogon des Propylalkohols und seine Derivate (ferner entsprechende Selenverbindungen).

Propanthiol-(1), prim.-Propylmercaptan, (n-)Propylmercaptan $C_3H_8S = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SH$. *B.* Aus Propylbromid und KSH in Alkohol (ROEMER, *B.* 6, 784). — Kp: 67° bis 68°. — $Hg(S\cdot C_3H_7)_2$. Blättchen. F: 68°.

Äthyl-propyl-sulfid $C_5H_{12}S = C_3H_7\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylmercaptannatrium und Propyljodid bei 100° (STRÖMHOLM, *B.* 33, 830). — Kp: 115—117°.

Methyl-äthyl-propyl-sulfoniumhydroxyd, Methyl-äthyl-propyl-sulfinhydroxyd $C_6H_{16}OS = C_3H_7\cdot S(CH_3)(C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Entsteht in Form seines Jodids aus Äthyl-propylsulfid und Methyljodid (STRÖMHOLM, *B.* 33, 830). — $C_6H_{15}S\cdot Cl + 2HgCl_2$. Vierseitige schiefe Tafeln. F: 72—73° (ST., *B.* 31, 2285). — $C_6H_{15}S\cdot Cl + 6HgCl_2$. F: 169° (ST., *B.* 31, 2285). Krystallographisches: ST., *B.* 31, 2294. — $(C_6H_{15}S\cdot Cl)_2 + SnCl_4$. Krystalle. F: 220° (ST.; *B.* 33, 831). — $(C_6H_{15}S\cdot Cl)_2 + PtCl_4$. Lichtrotgelbe rhombische (AMINOFF, *Z. Kr.* 42, 379) Krystalle. Die wäßr. Lösung enthält bei 17° 1,55°/₀ Salz. Zersetzt sich bei 140° (ST., *B.* 33, 831).

Dipropylsulfid $C_6H_{14}S = (C_3H_7)_2S$. *B.* Aus Propylhalogenid und K_2S in Alkohol (CAHOURS, *J.* 1873, 516; WINSSINGER, *Bl.* [2] 48, 109). — Kp: 141,5—142,5° bei 772 mm (W.). Spez. Gew.: 0,814 bei 17° (C.). — Leitet man Chlor in mit etwas Jod versetztes Dipropylsulfid, so entstehen Chlorschwefel, $C_2H_5\cdot CCl_3$ und $C_3H_2Cl_6$ (SPRING, LECRENIER, *Bl.* [2] 48, 625).

Verbindungen von Dipropylsulfid mit Metallsalzen: BLOMSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 345; RUDELIUS, *J. pr.* [2] 38, 497.

$[(C_3H_7)_2S]_2 + PtCl\cdot OH$. Krystallinisch (R.). — $[(C_3H_7)_2S]_2 + PtCl_2$. Von dieser Zusammensetzung existieren drei isomere Verbindungen (R.): α-Verbindung. Rotgelbe trikline Krystalle (aus Alkohol). F: 46° (Zers.). Löslich in 6,5 Tln. absol. Alkohol bei 15°; leicht löslich in Chloroform, Äther. β-Verbindung. Lichtgelbe monokline Prismen. F: 86°. Leicht löslich in heißem Alkohol. γ-Verbindung. Lichtgelbe rhombische Krystalle. F: 63°. Sehr leicht löslich. — $[(C_3H_7)_2S]_2 + PtBr_2$. Braungelbe rhombische Prismen. F: 105°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, schwerer in Alkohol (R.). — $[(C_3H_7)_2S]_2 + PtClI$. Prismatische Krystalle. Schwer löslich in Alkohol (R.). — $[(C_3H_7)_2S]_2 + PtI_2$. Rote rhombische Prismen. F: 133° (R.). — $[(C_3H_7)_2S]_2 + PtSO_4$. Lichtgelbe, schief abgestumpfte Prismen. Leicht löslich (R.). — $[(C_3H_7)_2S]_2 + PtCrO_4$. Rote prismatische Krystalle aus Chloroform (R.). — $[(C_3H_7)_2S]_2 + Pt(NO_2)_2$. Von dieser Zusammensetzung existieren zwei isomere Verbindungen (R.): α-Verbindung. Weiße sechsseitige Prismen. F: 210° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol, Äther. β-Verbindung. Weiße vierseitige Tafeln. F: ca. 195°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, schwer in Äther. — $[(C_3H_7)_2S]_2 + Pt(NO_2)\cdot OH$. Blaßgelbe Krystalle. F: 145°. — $[(C_3H_7)_2S]_2 + Pt(NO_3)_2$. Krystalle aus Chloroform. F: ca. 70° (R.). — $[(C_3H_7)_2S]_2 + 2PtCl_2$. Fast quadratische Tafeln aus Chloroform. F: 185° (R.). — $[(C_3H_7)_2S]_2 + 2PtI_2$. Dunkelrote prismatische Krystalle (aus Chloroform). F: 161° (R.). — $(C_3H_7)_2S + (C_2H_5)_2S + PtCl_2$ (BL.). — $(C_3H_7)_2S + (C_2H_5)_2S + PtI_2$. Rotgelbe rhombische Krystalle (aus Chloroform und Alkohol) (BL.; R.). F: 115° (R.). — $[(C_3H_7)_2S]_2 + PtCl_2 + HgCl_2$. Lichtgelbe Krystalle. F: 82° (R.).

$[(C_3H_7)_2S]_2 + PtCl_4$. Gelbe monokline Prismen. F: 139° (R.). — $[(C_3H_7)_2S]_2 + PtCl_2Br_2$. Rotgelbe Krystalle. F: 129° (R.). — $[(C_3H_7)_2S]_2 + PtBr_4$. Dunkelrote monokline Prismen. F: 141° (R.). — $[(C_3H_7)_2S]_2 + Pt(OH)_2(NO_2)_2$. Ölig (R.).

Dipropylsulfoxyd $C_6H_{14}OS = (C_3H_7)_2SO$. *B.* Aus Dipropylsulfid und Salpetersäure (spez. Gew.: 1,2) (WINSSINGER, *Bl.* [2] 48, 110). — Nadeln. F: 14,5—15°. Nicht destillierbar. — Beim Einleiten von Chlor in eine wäßr. Lösung von Dipropylsulfoxyd entstehen: Propansulfonsäure, Chlorpropansulfonsäure, Dipropylsulfon und ein Gemisch chlorierter Propane (SPRING, WINSSINGER, *B.* 16, 329). — $[2C_6H_{14}OS + Ca(NO_3)_2]_4 + Ca(NO_3)_2$. Krystalle. Schmilzt gegen 80° (W.).

Dipropylsulfon $C_6H_{14}O_2S = (C_3H_7)_2SO_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine wäßrige Lösung des Sulfoxyds $(C_3H_7)_2SO$ (SPRING, WINSSINGER, *B.* 16, 329). Aus dem Sulfoxyd $(C_3H_7)_2SO$ und $KMnO_4$ (WINSSINGER, *Bl.* [2] 48, 111). — Schuppen. F: 29—30°.

Methyl-dipropyl-sulfoniumhydroxyd, Methyl-dipropyl-sulfinhydroxyd $C_7H_{18}OS = (C_3H_7)_2S(CH_3)\cdot OH$. — $C_7H_{17}S\cdot Cl + 2^1/_2 HgCl_2$. Blätter. F: gegen 57° (STRÖMHOLM, *J. pr.*

[2] 66, 460). — $C_7H_{17}S \cdot Cl + 6HgCl_2$. F: 121°. D: 3,794 (St., *B.* 31, 2287; *J. pr.* [2] 66, 460). — $(C_7H_{17}S \cdot Cl)_2 + PtCl_4$. Rotgelbe monokline (Aminoff, *Z. Kr.* 42, 381) Krystalle. Die wäßr. Lösung enthält bei 16° in 100 Tln. 1,59 Tle. Salz (St., *B.* 33, 834).

Tripropylsulfoniumhydroxyd, Tripropylsulfinhydroxyd $C_9H_{22}OS = (C_3H_7)_3S \cdot OH$. *B.* Entsteht in Form seines Jodids aus Dipropylsulfid und Propyljodid (Cahours, *J.* 1873, 517; *A. ch.* [5] 10, 47). — $(C_9H_{21}S \cdot Cl)_2 + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle.

Dipropyldisulfid $C_6H_{14}S_2 = C_3H_7 \cdot S \cdot S \cdot C_3H_7$. *B.* Beim Erhitzen von propyl-thioschwefelsaurem Natrium (Spring, Legros, *B.* 15, 1939). Durch Einw. von Propyl-bromid auf N-Dibenzyl-thiuramdisulfid-natrium $[-S \cdot C(:N \cdot C_7H_7) \cdot SNa]_2$, infolge Zerfalls des zunächst entstehenden N-Dibenzyl-S-dipropylisothiuramdisulfids $[-S \cdot C(:N \cdot C_7H_7) \cdot S \cdot C_3H_7]_2$ (v. Braun, *B.* 35, 828; 36, 2261, 2267). — Kp: 192,5° (Sp., L.).

Propylthioschwefelsäure, Propylunterschweflige Säure $C_3H_8O_3S_2 = C_3H_7 \cdot S \cdot SO_3H$ s. S. 355.

Propanselenol-(1), prim.-Propylselenmercaptan $C_3H_8Se = C_3H_7 \cdot SeH$. *B.* Aus NaSeH in Alkohol und Propylhalogenid durch kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade unter Luftabschluß (Tschugajew, *B.* 42, 50). — Schweres Öl von widrigem, lange anhaftendem Geruch. Kp_{760}: 84° (korr.). D_4^{20}: 1,3020. n_D^{20}: 1,47560. — Oxydiert sich an der Luft leicht zum Diselenid. Entwickelt mit $CH_3 \cdot MgI$ quantitativ Methan. Gibt mit Schwermetallen in Wasser oder Alkohol charakteristisch gefärbte Niederschläge; diejenigen mit Pb und Tl sind orange.

Methyl-propyl-selenid $C_4H_{10}Se = C_3H_7 \cdot Se \cdot CH_3$. *B.* Durch folgeweise Einw. von Natrium-Äthylat (in absol. Alkohol) und von CH_3I auf Propylselenmercaptan unter Luftabschluß (Tschugajew, *B.* 42, 52). — Farblose Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp_{760}: 114° (korr.). $D_4^{20,4}$: 1,2445. $n_D^{20,4}$: 1,48121.

Dipropylselenid $C_6H_{14}Se = (C_3H_7)_2Se$. *B.* Analog dem Methyl-propyl-selenid (Tschugajew, *B.* 42, 52). — Farblose Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp_{760}: 159° (korr.). $D_4^{24,3}$: 1,1427. $n_D^{24,3}$: 1,47494. Ausdehnungskoeffizient: Tsch.

Dipropyldiselenid $C_6H_{14}Se_2 = C_3H_7 \cdot Se \cdot Se \cdot C_3H_7$. *B.* Aus Propylselenmercaptan durch Oxydation an der Luft (Tschugajew, *B.* 42, 51). — Gelbrot. Nur im Vakuum unzersetzt destillierbar. Kp_{13}: 99° (korr.). $D_4^{22,3}$: 1,4991. $n_D^{22,3}$: 1,55535. Ausdehnungskoeffizient: Tsch.

2. ***Propanol-(2), β-Oxy-propan, Dimethyl-carbinol, sek.-Propylalkohol, Isopropylalkohol*** $C_3H_8O = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *V.* Wurde gelegentlich in Kornfuselöl aufgefunden, das seinen Ursprung wahrscheinlich anomaler Gärung in Gegenwart von Buttersäurebakterien verdankt (Pringsheim, *Bio. Z.* 10, 493; 16, 243; vgl. dazu: Rabuteau, *C. r.* 87, 500; Schüpphaus, *Am. Soc.* 14, 55; Ekman, zitiert in Arbeiten d. Kais. Gesundheitsamts (Berlin) 8 [1893], 170; Bannow, Privatmitt. in Meyer-Jacobson, Lehrb. d. org. Chemie, 1. Aufl., Bd. I [Leipzig 1893], S. 161 Anm. 6). — *B.* Aus Acetaldehyd durch Einw. von Methylmagnesiumjodid und darauf folgende Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Eiswasser (Grignard, *C.* 1901 II, 622; *A. ch.* [7] 24, 464). Durch Einw. von Zinkdimethyl auf Glykoljodhydrin $CH_2I \cdot CH_2 \cdot OH$ und Zers. des Reaktionsprod. mit Wasser (Butlerow, Ossokin, *A.* 145, 259; vgl. Charon, Paix-Séailles, *C. r.* 130, 1408). — Bei längerem Erhitzen von 1 Tl. Isopropyljodid und 20 Tln. H_2O auf 100° (Niederist, *A.* 186, 391). Aus Propylen durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure und Zers. des Reaktionsprod. mit Wasser (Berthelot, *A. ch.* [3] 43, 399; *J.* 1855, 611; vgl. *A. ch.* [7] 4, 104). Durch Erhitzen einer wäßr. Lösung von salpetrigsaurem Isopropylamin (Linnemann, Siersch, *A.* 148, 264; V. Meyer, Forster, *B.* 9, 535). Beim Kochen einer wäßr. Lösung von salpetrigsaurem n-Propylamin, neben n-Propylalkohol, Propylen und anderen Produkten (L., S., *A.* 144, 140; L., *A.* 161, 44; *B.* 10, 1111; V. M., Forst., *B.* 9, 536). Durch Reduktion von wäßr. Aceton mit Natriumamalgam (Friedel, *A.* 124, 327; vgl. Kolbe, *J.* 1862, 405 Anm.). Durch Überleiten von Aceton in Gegenwart von Wasserstoff über reduziertes Nickel bei 115—125° (Sabatier, Senderens, *C. r.* 137, 302). Durch Erhitzen von Aceton mit überschüssigem Wasserstoff unter Druck in Gegenwart von reduziertem Nickel auf ca. 200° (Ipatjew, *C.* 1906 II, 86; *B.* 40, 1278). Durch elektrolytische Reduktion von Aceton (Merck, D. R. P. 113719; *C.* 1900 II, 794; Tafel, Schmitz, *Z. El. Ch.* 8, 288; Elbs, Brand, *Z. El. Ch.* 8, 786). Neben Propylenglykol bei der Reduktion des Acetols mittels 2.5%igen Natriumamalgams in alkal. Lösung (Kling, *C. r.* 135, 970). Aus Propylenoxyd, Wasser und Natriumamalgam (Linnemann, *A.* 140, 178). Durch Erhitzen von Calciumlactat mit $Ca(OH)_2$, neben anderen Produkten (Buchner, Meisenheimer, *B.* 38,

626). — Neben gasförmigen Zersetzungsprodukten und Aceton durch Elektrolyse von Natriumisobutyrat bei Gegenwart von Natriumperchlorat (HOFER, MOEST, *A*. **323**, 290).

Darst. Man kocht 1 Tl. Isopropyljodid mit 10 Tln. Wasser und überschüssigem Bleihydroxyd am Rückflußkühler (FLAWITZKY, *A*. **175**, 380). — 1 Vol. Aceton wird mit 5 Vol. Wasser gemischt und Natriumamalgam allmählich zugesetzt (LINNEMANN, *A*. **136**, 38). — Durch elektrolytische Reduktion von Aceton in schwefelsaurer Lösung an einer Quecksilberkathode (T., SCH.).

Flüssigkeit von schwach alkoh. Geruch (L., *A*. **136**, 39). Schmilzt, krystallinisch erstarrt, bei —85,8°, glasig erstarrt bei —121° (CARRARA, COPPADORO, *G*. **33** I, 343). — Kp_{760}: 82,85° (korr.) (L., *A*. **161**, 50), 82,04° (LOUGUININE, *A. ch.* [7] **13**, 329), 82,44° (YOUNG, FORTEY, *Soc*. **81**, 729). — D_4^0: 0,80120 (Y., FORT., *Soc*. **81**, 728); D_4^4: 0,7982; D_{15}^{15}: 0,7903 (THORPE, *Soc*. **71**, 923); D^{16}: 0,7876 (L., *A*. **161**, 50); D_0^{17}: 0,7861 (ZANDER, *A*. **214**, 156); D_4^{20}: 0,7887 (BRÜHL, *A*. **203**, 12); $D_4^{81,3}$: 0,7329 (R. SCHIFF, *A*. **220**, 331). — Isopropylalkohol mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser (BERTHELOT). Sein Siedepunkt wird durch Zusatz von Wasser erniedrigt (THORPE). Isopropylalkohol bildet mit Wasser ein konstant siedendes Gemisch vom Kp_{760}: 80,37°, D_4^0: 0,83361 und der Zusammensetzung 87,9% Isopropylalkohol und 12,1% Wasser (Y., FORT., *Soc*. **81**, 726, 735). Volumenänderung beim Mischen von Isopropylalkohol mit Wasser: Y., FORT., *Soc*. **81**, 735. Dichten von wäßr. Lösungen des Isopropylalkohols: DUCLAUX, *A. ch.* [5] **13**, 90; TRAUBE, *B*. **19**, 882; TH., *Soc*. **71**, 924. Brechungsexponenten der Gemische von Isopropylalkohol mit Wasser: DOROSCHEWSKI, DWORZANCZYK, *C*. **1908** II, 1570. Viscosität des wäßrigen Isopropylalkohols: TRAUBE, *B*. **19**, 882; RUDORF, *Ph. Ch.* **43**, 288. — Kryoskopisches Verhalten von Isopropylalkohol in Benzol: W. BILTZ, *Ph. Ch.* **29**, 256. Kryoskopisches Verhalten in absol. Schwefelsäure: ODDO, SCANDOLA, *G*. **39** II, 16. — n_α^{20}: 1,37938; n_β^{20}: 1,38581; n_γ^{20}: 1,38932 (LANDOLT, *Ann. d. Physik* **122**, 549). n_α^{20}: 1,37569; n_D^{20}: 1,37757; n_γ^{20}: 1,38572 (BRÜHL). Absorptionsspektrum: SPRING, *R*. **16**, 1. — Capillaritätskonstante beim Siedepunkt: R. SCHIFF, *A*. **223**, 70. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 436. Viscosität: PŘIBRAM, HANDL, *M*. **2**, 667; GARTENMEISTER, *Ph. Ch.* **6**, 529; THORPE, RODGER, *Transact. Royal Soc. A* **185**, 535. — Verdampfungswärme: LOUGUININE, *A. ch.* [7] **13**, 340; BROWN, *Soc*. **83**, 991. Molekulare Verbrennungswärme für flüssigen Isopropylalkohol bei konst. Volum: 478,4 Cal., bei konst. Druck: 479,2 Cal. (SUBOW, *C*. **1899** I, 586); für Isopropylalkohol-Dampf bei konst. Druck: 493,32 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 343). Spezifische Wärme: LOUGUININE, *A. ch.* [7] **13**, 307. Ausdehnungskoeffizient: ZANDER, *A*. **214**, 155. Kritische Temperatur: 234,6° (NADESCHDIN, Ж. [2] **14**, 539), 243,47° (BROWN, *Soc*. **89**, 312). — Magnetische Drehung: SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* **11**, 785. Magnetische Suszeptibilität: HEINRICH, *C*. **1900** II, 156. — Dielektrizitätskonstante: LOEWE, *Ann. d. Physik* [N. F.] **66**, 398. Dielektrizitätskonstante und elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 307; **9**, 133.

Isopropylalkohol zerfällt beim Erhitzen für sich in Glasröhren auf 840—850° einerseits in Propylen und Wasser, anderseits in Aceton und Wasserstoff; das Aceton zerfällt großenteils weiter in Methan und CO (IPATJEW, *B*. **35**, 1056). Zerfällt beim Erhitzen mit wenig CH_3I auf 218° in Propylen und Wasser (WOLKOW, Ж. **21**, 337). Zerfällt beim Leiten über Al_2O_3 bei 360° in Propylen und Wasser; daneben entstehen etwas Paraffine und Wasserstoff (I., *B*. **36**, 1997). Zerfällt beim Leiten über gelinde geglühtes Al_2O_3 bei 235° (SENDERENS, *Bl.* [4] **3**, 201), über $AlPO_4$ bei 300° (SE., *C. r.* **144**, 1110; *Bl.* [4] **1**, 693) glatt in Propylen und Wasser. Findet die Zersetzung in Gegenwart von Al_2O_3 bei hohen Temperaturen und Drucken statt, so entsteht neben Propylen noch Diisopropyläther (I., *B*. **37**, 3000; *C*. **1904** II, 1021). Zersetzt sich beim Leiten über Bäckerkohle (braise de boulanger), die bei Rotglut ausgeglüht ist, bei 380° in der Hauptsache in Wasser und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}, die größtenteils aus Trimethylen bestehen (LEMOINE, *C. r.* **146**, 1364; *Bl.* [4] **3**, 939). Zerfällt in Gegenwart von Messing gegen 620° fast quantitativ in Aceton und Wasserstoff (I., *B*. **35**, 1056). Wird beim Leiten über fein verteiltes Kupfer zwischen 250° und 430° glatt in Aceton und Wasserstoff zerlegt, ebenso beim Leiten über fein verteiltes Kobalt zwischen 200° und 280° und über Platinschwamm zwischen 250° und 320°; beim Leiten über fein verteiltes Nickel bilden sich bei 210° neben Aceton und Wasserstoff Äthan, Methan und etwas Wasser; von 260° an entsteht außerdem CO und CO_2 (SABATIER, SE., *C. r.* **136**, 984). Über den Verlauf der katalytischen Zersetzung mit reduziertem Nickel unter Druck vgl. I., *B*. **40**, 1276; *C*. **1907** II, 2035. Zersetzung von Isopropylalkohol bei hohen Temperaturen und Drucken in Gegenwart von Eisen: I., *B*. **37**, 2979; *C*. **1904** II, 1020; *B*. **40**, 1272; *C*. **1907** II, 2035. — Verhalten des Isopropylalkohols bei Einw. der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 620. Zersetzung durch elektrische Schwingungen: v. HEMPTINNE, *Ph. Ch.* **25**, 291. — Entflammungstemperatur des Isopropylalkohols: RAIKOW, *Ch. Z.* **26**, 437. Beim Überleiten von

Isopropylalkohol mit Luft über erhitztes Platin entsteht Aceton (Trillat, *Bl.* [3] 29, 38). Wird im Lichte durch Chinon in Aceton verwandelt (Ciamician, Silber, *R. A. L.* [5] 10 I, 93). Bei der elektrolytischen Oxydation bildet sich reichlich Aceton neben Essigsäure, Ameisensäure und Kohlendioxyd (Elbs, Brunner, *Z. El. Ch.* 6, 609). — Gibt bei der Einw. von Chlor asymm. Tetrachloraceton (Brochet, *A. ch.* [7] 10, 134). Mit Brom entstehen asymm. Tribromaceton und Isopropylbromid (Étard, *C. r.* 114, 754). — Beim Erhitzen mit Chlorzink oder Schwefelsäure entsteht Propylen (Berthelot, *C. r.* 129, 487). — Bildet mit Chlorcalcium eine feste Verbindung, die beim Erwärmen den Isopropylalkohol wieder abgibt; diese Eigenschaft dient zur Trennung des Isopropylalkohols von Aceton (L., *A.* 136, 38). Über Verhalten zu Chlorcalcium vgl. auch Berthelot. — Bildet beim Erhitzen mit seinem Natrium-Derivat im Rohr auf 195—200° Methylisobutylcarbinol und 2.4-Dimethylheptanol-(6) (Guerbet, *C. r.* 149, 129; *C.* 1909 II, 1537). — Geschwindigkeit der Veresterung von Isopropylalkohol mit Trichloressigsäure: Michael, Wolgast, *B* 42, 3166.

$MgBr_2 + 4C_3H_8O$. *B.* Durch Einw. von Isopropylalkohol auf das Ätherat $MgBr_2 + 2(C_2H_5)_2O$ (Menschutkin, *C.* 1906 I, 1869; *Z. a. Ch.* 52, 17). Hygroskopische Nadeln. F: 139°. Löslichkeit in Isopropylalkohol: M. — $MgI_2 + 6C_3H_8O$. Nadeln. F: 138°. Löslichkeit in Isopropylalkohol: M., *C.* 1906 I, 1869; *Z. a. Ch.* 52, 18. — $CaCl_2 + 3C_3H_8O$. Nadeln (M., *C.* 1906 II, 1716; 1907 I, 329). — Natriumisopropylat $Na \cdot O \cdot C_3H_7 + 3C_3H_8O$. Nadeln (de Forcrand, *C. r.* 114, 301; vgl. auch Chablay, *C. r.* 140, 1344). — $Na \cdot O \cdot C_3H_7$. Hygroskopisches weißes Pulver, das an der Luft sofort braun wird (de F., *C. r.* 114, 302). — Aluminiumisopropylat $Al(O \cdot C_3H_7)_3$. *B.* Durch Einw. von amalgamiertem Aluminium auf Isopropylalkohol (Tischtschenko, *C.* 1900 I, 12). Prismen. F: 118—118,5°. Kp_8: 140,5°. D_0^{20}: 1,0346. n^{23}: 1,43208. Leicht löslich in Benzol.

Methyl-isopropyl-äther $C_4H_{10}O = C_3H_7 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von CH_3I mit Natriumisopropylat (Henry, Dewael, *C.* 1904 I, 1065; *R.* 23, 326). — Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{777}: 32,5°. D_{20}^{20}: 0,7347. n_D^{20}: 1,35756. Sehr wenig löslich in Wasser.

Äthyl-isopropyl-äther $C_5H_{12}O = C_3H_7 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemenges von 1 Vol. Isopropyljodid, 2 Vol. Triäthylamin und 4 Vol. absolutem Alkohol auf 150° (Reboul, *J.* 1881, 409). Durch Einw. von C_2H_5I auf Natriumisopropylat (Lippert, *A.* 276, 158). — Kp: 54°; spez. Gew.: 0,7447 bei 0° (Markownikow, *A.* 138, 374; L.). — Zerfällt beim Erhitzen mit 1%iger Schwefelsäure auf 150° in Alkohol und Isopropylalkohol (Eltekow, *B.* 10, 1902).

Propyl-isopropyl-äther $C_6H_{14}O = (CH_3)_2CH \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Propyljodid und Natriumisopropylat bei 100° (Michael, Wilson, *B.* 39, 2575). — Kp: 82—83°. — Bei der Einw. von HI entstehen Propyljodid und Isopropyljodid (etwa im Verhältnis 1 : 1,2) neben den entsprechenden Alkoholen (M., W., *J. pr.* [2] 64, 106; *B.* 39, 2576).

Diisopropyläther $C_6H_{14}O = (CH_3)_2CH \cdot O \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isopropyljodid und Silberoxyd (Erlenmeyer, *A.* 126, 306). Aus Isopropylalkohol durch Erhitzen mit salzsaurem Chinolin auf 160° (van Hove, *C.* 1908 II, 292). — Kp: 68,5—69° (korr.). D_0^{0}: 0,7247 (Zander, *A.* 214, 164); $D^{16,2}$: 0,7349 (v. H.). Ausdehnungskoeffizient: Z.

Diisopropylsulfit $C_6H_{14}O_3S = OS(O \cdot C_3H_7)_2$. *B.* Aus $SOCl_2$ und Isopropylalkohol (Arbusow, *C.* 1909 II, 685). — Kp_{15}: 70°; Kp_{11}: 65°. D_0^0: 1,0286.

Isopropylschwefelsäure $C_3H_8O_4S = C_3H_7 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$. *B.* Aus Cardol (s. Syst. No. 4865) bei Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (Spiegel, Dobrin, *C.* 1896 I, 112). Aus Isopropylalkohol und konz. Schwefelsäure bei guter Kühlung (Spiegel, *Ch. Z.* 19, 1423). — $Ba(C_3H_7O_4S)_2$. Krystallisiert mit 3 oder mit 4 Mol. Wasser. Zersetzt sich an der Luft, schneller im Exsiccator, sehr schnell bei Erhitzen bis 65° und darüber.

Äthyl-isopropyl-sulfat $C_5H_{12}O_4S = C_3H_7 \cdot O \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chlorsulfonsäureäthylester und Natriumisopropylat unter Kühlung (Bushong, *Am.* 30, 220). — Farbloses Öl. Kp_{18}: 105°. D^{21}: 1,143. Ist sehr unbeständig.

Diisopropylsulfat $C_6H_{14}O_4S = O_2S(O \cdot C_3H_7)_2$. *B.* Bei der Absorption von Propylen durch Schwefelsäure (Berthelot, *A. ch.* [7] 4, 104). Aus Natriumisopropylat und SO_2Cl_2 (Bushong, *Am.* 30, 222). — Kp_{18}: ca. 106° (unter starker Zers.) Ist sehr unbeständig.

Isopropylthioschwefelsäure, Isopropylunterschweflige Säure $C_3H_8O_3S_2 = C_3H_7 \cdot S \cdot SO_2 \cdot OH$. — $Na \cdot C_3H_7O_3S_2 + 3H_2O$. *B.* Aus $Na_2S_2O_3$ und $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_3$ (Purgotti, *G.* 22 I, 419). Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol

Isopropylnitrit $C_3H_7O_2N = C_3H_7 \cdot O \cdot NO$. Kp_{762}: 45°; spez. Gew.: 0,856 bei 0°, 0,844 bei 25° (Silva, *Bl.* [2] 12, 227). Kp_{758}: 39—39,5° (Bewad, Ж. 24, 125, *B.* 25 Ref., 571).

Dielektrizitätskonstante: SCHLUNDT, *C.* **1902** I, 3. — Mit HCl und Äther unter Kühlung entstehen Isonitrosochloraceton und NH_4Cl (KISEL, Ж. **27**, 119; *Bl.* [3] **14**, 1286).

Isopropylnitrat $C_3H_7O_3N = C_3H_7\cdot O\cdot NO_2$. Kp: 101—102°; spez. Gew.: 1,054 bei 0°, 1,036 bei 19° (SILVA, *A.* **154**, 256).

Diisopropylphosphit $C_6H_{15}O_3P = (C_3H_7\cdot O)_2P\cdot OH$. Leicht bewegliche Flüssigkeit. $Kp_{6,5}$: 72—73°; Kp_{10}: 76—77; Kp_{17}: 85—86° (MILOBENDSKI, *C.* **1899** I, 249). D_0^0: 1,0159; D_0^{18}: 0,9972 (ARBUSOW, *B.* **38**, 1172; *C.* **1906** II, 749).

Triisopropylphosphit $C_9H_{21}O_3P = P(O\cdot C_3H_7)_3$. Kp_{9-10}: 60—61°; D_0^0: 0,9361; $D_0^{18,5}$: 0,9687 (ARBUSOW, *B.* **38**, 1172; *C.* **1906** II, 749). — $P(O\cdot C_3H_7)_3 + CuCl$. F: 112—114° (A.). — $P(O\cdot C_3H_7)_3 + CuBr$. F: 149—150° (A.). — $P(O\cdot C_3H_7)_3 + CuI$. F: 184—185° (A.).

Monoisopropylphosphat $C_3H_9O_4P = C_3H_7\cdot O\cdot PO(OH)_2$. — $Ba\cdot C_3H_7O_4P + 2H_2O$. Schuppen. Schwer löslich in Wasser. 100 g der gesättigten wäßr. Lösung enthalten bei 16°: 3,52 g, bei 80°: 1,70 g an wasserfreiem Salz (CAVALIER, PROST, *Bl.* [3] **23**, 679).

Triisopropylphosphat $C_9H_{21}O_4P = PO(O\cdot C_3H_7)_3$. Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{98}: 136° (C., P., *Bl.* [3] **23**, 679); Kp_{3-10}: 95—96°; Kp_{768}: 218—220°; D^0: 1,0054 (ARBUSOW, *B.* **38**, 1172; *C.* **1906** II, 749).

Triisopropylborat $C_9H_{21}O_3B = B(O\cdot C_3H_7)_3$. Kp: 140° (korr.) (COUNCLER *J. pr.* [2] **18**, 389).

1-Chlor-propanol-(2), α-Chlor-β-oxy-propan, Chlor-isopropylalkohol, sek.-Propylenchlorhydrin $C_3H_7OCl = CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Propylenglykol und HCl (OSER, *A. Spl.* **1**, 254; MICHAEL, *J. pr.* [2] **60**, 420; *B.* **39**, 2788), Chlorschwefel (MORLEY, GREENE, *Soc.* **47**, 133; *B.* **18**, 24) oder $SiCl_4$ (TAURKE, *B.* **38**, 1669). Aus Allylchlorid und H_2SO_4 (OPPENHEIM, *A. Spl.* **6**, 367; HENRY, *R.* **22**, 324; MI., *B.* **39**, 2787). Aus Propylen und ClOH (MARKOWNIKOW, *Z.* **1870**, 423; *A.* **153**, 251; MI., *J. pr.* [2] **60**, 454), neben wenig 2-Chlor-propanol-(1) (H., *C. r.* **79**, 1258; **134**, 1071; *C.* **1906** II, 1550; *R.* **26**, 138). Aus Propylenoxyd und HCl (MI., *J. pr.* [2] **60**, 423; *B.* **39**, 2786; H., *C.* **1903** II, 486; *R.* **22**, 326; NEF, *A.* **335**, 204). — Kp_{763}: 126—127° (korr.) (H., *C.* **1902** II, 1093; *R.* **22**, 209, 327; **26**, 140); Kp_{722}: 126—126,5° (korr.) (MI., *B.* **39**, 2787). D^6: 1,1302 (Os.); D_{20}^{20}: 1,115 (MI., *B.* **39**, 2787); D_{20}^{20}: 1,111; n_D^{20}: 1,43924 (H., *C.* **1903** II, 486; *R.* **22**, 327). — Beim Erhitzen von 1-Chlor-propanol-(2) mit Wasser auf 140—160° entstehen Aceton und Propionaldehyd, beim Erhitzen für sich Aceton und Propylenchlorid (KRASSUSKI, *C.* **1902** II, 19), beim Erhitzen mit ZnO oder PbO Propionaldehyd und Aceton (ELTEKOW, Ж. **10**, 222; vgl. *B.* **11**, 991). Einw. von wäßr. Kali (Os.) oder Wasser + PbO bei gewöhnlicher Temperatur (KR.) führt zu Propylenoxyd. Mit P_2O_5 entsteht ein Gemisch von Allylchlorid und α-Chlorpropylen (H., HENNINGER, *B.* **4**, 604). Bei der Oxydation durch HNO_3 wurden Chlorisonitrosoaceton $CH_3\cdot CO\cdot CCl{:}N\cdot OH$, Essigsäure, Chloressigsäure und Oxalsäure, bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch Chloraceton und Essigsäure erhalten (MA.; Mo., G.; MI., *J. pr.* [2] **60**, 455; **64**, 102; *B.* **39**, 2787; H., *C.* **1903** II, 486; *R.* **22**, 334).

Äthyl-chlorisopropyl-äther, α-Chlor-β-äthoxy-propan $C_5H_{11}OCl = CH_2Cl\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_3$. *B.* Aus $CH_2Cl\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$ (s. Syst. No. 79) und Zinkdimethyl in Äther (LIEBEN, BAUER, *A.* **123**, 134; L., *A.* **146**, 192). — Flüssig. Kp: 117—118°. D^0: 0,9842. Mischbar mit Alkohol, Äther, unlöslich in Wasser. — Bei der Einw. von PBr_3 entsteht C_2H_5Br und ein Gemenge von Chlorbrompropan und Dibrompropan (L., *A.* **146**, 225).

Chlorisopropyl-nitrit $C_3H_6O_2NCl = CH_2Cl\cdot CH(O\cdot NO)\cdot CH_3$. Kp: 103—104° (HENRY, *C.* **1903** I, 436; *R.* **22**, 248).

Chlorisopropyl-nitrat $C_3H_6O_3NCl = CH_2Cl\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl$ und Salpeterschwefelsäure (HENRY, *A. ch.* [4] **27**, 263). — Siedet unter geringer Zersetzung bei 157—158°. Spez. Gew.: 1,28 bei 12°.

Tetrakis-chlorisopropyl-orthosilicat $C_{12}H_{24}O_4Cl_4Si = Si[O\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2Cl]_4$. *B.* Aus Propylenglykol oder auch aus Propylenchlorhydrin $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl$ und Siliciumtetrachlorid (TAURKE, *B.* **38**, 1669). — Flüssig. Kp_4: 176°.

1.1-Dichlor-propanol-(2), α-α-Dichlor-β-oxy-propan, asymm. Dichlor-isopropylalkohol $C_3H_6OCl_2 = CHCl_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Dichloracetaldehyd und Methylmagnesiumbromid in Äther (WOHL, ROTH, *B.* **40**, 217). — Öl. Kp_{765}: 146—148°. D^{22}: 1,3334. — Einw. von Natriumalkoholat: W., *B.* **41**, 3606.

Äthyl-asymm.-dichlorisopropyl-äther, α.α-Dichlor-β-äthoxy-propan $C_5H_{10}OCl_2 = CHCl_2\cdot CH(OC_2H_5)\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln der Verbindung $CH_3\cdot CH(OC_2H_5)\cdot CCl_2\cdot CH(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$ mit verd. Kalilauge (FREUNDLER, *Bl.* [4] **1**, 201, 204, vgl. *C. r.* **144**, 272). — Sehr bewegliche Flüssigkeit. Kp: 145—146°; Kp_{25}: 90°. — Liefert beim Erhitzen mit

PbO und Wasser im Rohr auf 180—200° Bleipropionat und Äthylchlorid bezw. Alkohol (Fr., *C. r.* **144**, 272).

1.3-Dichlor-propanol-(2), α.γ-Dichlor-β-oxy-propan, symm. Dichlor-isopropylalkohol, symm. Glycerin-dichlorhydrin, α-Dichlorhydrin $C_3H_6OCl_2 = ClCH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Glycerin und rauchender Chlorwasserstoffsäure bei 100° (Berthelot, *A. ch.* [3] **41**, 297). Entsteht neben β-Dichlorhydrin und den beiden Monochlorhydrinen beim Leiten von HCl-Gas durch Glycerin, das auf 120—130° erhitzt ist (Fauconnier, *Bl.* [2] **50**, 212). Neben Acetochlorhydrin und Acetodichlorhydrin beim Sättigen eines Glycerin-Eisessig-Gemisches mit HCl-Gas (Reboul, *A. Spl.* **1**, 222; Hübner, Müller, *A.* **159**, 170; Markownikow, *A.* **208**, 361). Aus Glycerin und gasförmiger oder wäßr. Salzsäure in Gegenwart geringer Mengen einer organischen Carbonsäure als Katalysator (Böhringer & Söhne, D. R. P. 197308, 197309; *C.* **1908** I, 1655). Entsteht neben β-Dichlorhydrin und schwefelhaltigen Produkten beim Erwärmen von Glycerin mit S_2Cl_2 im Wasserbade (Carius, *A.* **122**, 73; Claus, *A.* **168**, 42; Bigot, *A. ch.* [6] **22**, 436). — *Darst.* Reines α-Dichlorhydrin wird erhalten, wenn man Epichlorhydrin mit rauchender Salzsäure stehen läßt, die untere Schicht mit Sodalösung wäscht, mit $CaCl_2$ trocknet und dann destilliert (Reboul, *A. Spl.* **1**, 224; Hübner, Müller, *A.* **159**, 176; Markownikow, *A.* **208**, 352).

Ätherisch riechende, mit grüngesäumter Flamme brennbare Flüssigkeit (Berthelot). Kp: 174° (Hübner, Müller, *A.* **159**, 176); Kp_{765}: 175,8—176,3° (Markownikow, *A.* **208**, 359); $Kp_{760,5}$: 174,3° (Tornoë, *B.* **21**, 1285). D^0: 1,383; D^{19}: 1,367 (Markownikow, *A.* **208**, 359); D_4^{17}: 1,3506; $n_\alpha^{16,9}$: 1,477126; $n_D^{16,9}$: 1,480245; $n_\gamma^{16,9}$: 1,49108 (Posner, Rohde, *B.* **42**, 3240). 1 Tl. löst sich bei 19° in 9 Tln. Wasser, bei 72° in 6 Tln. Wasser (Markownikow, *A.* **208**, 359). Mischbar mit Äther (Berthelot). Elektrocapillare Funktion: Gouy, *A. Ch.* [8] **9**, 133. — Bei der Einw von konz. Salpetersäure entstehen Chloressigsäure und Chlordinitromethan (Aschan, *B.* **23**, 1831). Die Oxydation mit Chromsäuregemisch führt je nach den Bedingungen zu Dichloraceton oder zu Chloressigsäure (Markownikow, *Z.* **1871**, 270; *B.* **4**, 562; *A.* **208**, 353; Glutz, Fischer, *J. pr.* [2] **4**, 54; Claus, *B.* **5**, 354; v. Hoermann, *B.* **13**, 1707). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in wasserhaltigem Äther entstehen nach Buff (*A. Spl.* **5**, 250) Isopropylalkohol neben höher siedenden Produkten, nach Tornoë (*B.* **21**, 1289; vgl. auch Lourenço, *A. ch.* [3] **67**, 323) Epichlorhydrin und etwas Allylalkohol. Bei der Einw. von Natrium in wasserfreiem Äther entstehen Allylalkohol, Epichlorhydrin und Propylen (Hübner, Müller, *A.* **159**, 173; Tornoë, *B.* **21**, 1285; Bigot, *A. ch.* [6] **22**, 479). Beim Erhitzen mit HI und Phosphor auf 180° entstehen Isopropyljodid und anscheinend etwas Isopropylchlorid (Tornoë, *B.* **24**, 2672). Beim Erhitzen mit 3 Mol.-Gew. Brom und etwas Wasser auf 110—120° entsteht Dichlordibromaceton, bei längerer Einw. auch Chlortribromaceton (Claus, Lindhorst, *B.* **13**, 1209). Durch Einw. von 1- bis $1^1/_2$%igem absolut alkoholischem Ammoniak bei 105° entstehen Diaminoisopropylalkohol $H_2N\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH_2$ und die Verbindung $\underbrace{CH_2\cdot CH}_{O}\cdot CH_2\cdot NH_2$; wird ca. 4%iges absolut-alkoholisches Ammoniak angewandt, so entsteht ein amorphes unlösliches Prod. der Zusammensetzung $C_{12}H_{27}O_4N_3Cl_2$ (Syst. No. 354) (Claus, *A.* **168**, 30). Bei der Einw. von KOH entsteht Epichlorhydrin (Reboul, *A. Spl.* **1**, 222). Phosphorsäureanhydrid erzeugt 1.3-Dichlor-propen-(1) (Hartenstein, *J. pr.* [2] **7**, 310). Beim Erhitzen mit Nitromethan auf 220° entsteht $(CH_2Cl)_2CH\cdot O\cdot CHO$ (Pfungst, *J. pr.* [2] **34**, 28). Reaktion mit KCN: Simpson, *A.* **133**, 75; vgl. dazu v. Pechmann, Jenisch, *B.* **24**, 3250. Bei der Einw. von Chlorameisensäureester und Natriumamalgam entsteht Dichloroxyisobuttersäureester $(CH_2Cl)_2C(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Kelly, *B.* **11**, 2222). Trimethylamin erzeugt die beiden Verbindungen $CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3Cl$ und $HO\cdot CH[CH_2\cdot N(CH_3)_3Cl]_2$ (Niemilowicz, *M.* **7**, 249; vgl. E. Schmidt, Hartmann, *A.* **337**, 108). Über Einw. von Anilin vgl. Claus, *B.* **8**, 243; Schiff, *A.* **177**, 227.

Dichlorhydrin eignet sich als Lösungsmittel für Lacke, Harze sowie Nitrocellulosen (vgl. Flemming, *Ch. Z.* **19**, 1550; **21**, 97; Valenta, *C.* **1899** II, 277) und findet für solche Zwecke technische Verwendung.

Verbindung $AlCl_2\cdot O\cdot CH(CH_2Cl)_2$. *B.* Aus $AlCl_3$ und α-Dichlorhydrin in CS_2 (Claus, Merklin, *B.* **18**, 2932). — Krystalle. Wird durch Wasser sofort in Dichlorhydrin und Aluminiumoxychlorid zersetzt.

Symm. Dichlorisopropyl-nitrat, Mononitrodichlorhydrin $C_3H_5O_3NCl_2 = ClCH_2\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus α-Dichlorhydrin durch Einw. von Salpeterschwefelsäure (Henry, *A.* **155**, 167) oder von 48%iger Salpetersäure (Westfäl.-Anhalt. Sprengstoff-A.-G. D. R. P. 197404; *C.* **1908** I, 1816). — Farblose Flüssigkeit. Siedet unter teilweiser Zers. bei 180° bis 190°. D^{10}: 1,465 (H.); D^{15}: 1,459 (W.-A. Sp.-A.-G.).

1.1.1-Trichlor-propanol-(2), α.α.α-Trichlor-β-oxy-propan, Trichlor-isopropylalkohol $C_3H_5OCl_3 = CCl_3\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Chloral und Zinkdimethyl (GARZAROLLI-THURNLACKH, *A.* **210**, 77). Aus Chloral durch Einw. von Methylmagnesiumhalogeniden (BAYER & Co., D. R. P. 151545; *C.* **1904** I, 1586; HENRY, *C. r.* **138**, 205; VITORIA, *C.* **1905**, I, 344; *R.* **24**, 268). — Monokline (KAISIN, *R.* **24**, 273) Krystalle von kampferartigem Geruch. F: 50—51°; Kp_{773}: 161,8° (W.). Sublimiert schon bei gewöhnlicher Temperatur (G.-T.). Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln (G.-T.; V.). Löslich in konzentrierter Kalilauge; die Lösung zersetzt sich aber bald unter Abscheidung eines Öles (G.-T.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure 1.1-Dichlorpropen-(1) (WOHL, ROTH, *B.* **40**, 215). Reagiert mit P_2O_5 unter Bildung von 3.3.3-Trichlorpropen-(1) (V.). Zersetzt sich mit wäßr. Alkalilauge vorzugsweise in Acetaldehyd und CO; daneben entstehen in geringerer Menge Ameisensäure und Milchsäure (MOSSLER, *M.* **29**, 583). Mit alkoholischer Alkalilauge entstehen hauptsächlich Acetaldehyd und Ameisensäure, nebenbei Milchsäure (M.). Durch Einw. von Natriumäthylat entsteht Äthyläthermilchsäureäthylester (W., R.). — Findet unter der Bezeichnung Isopral als Hypnoticum Verwendung (BAYER & Co., IMPENS, *C.* **1903** II, 899).

Trichlorisopropyl-nitrat $C_3H_4O_3NCl_3 = CCl_3\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus Trichlorisopropylalkohol durch Schütteln mit Salpeterschwefelsäure (VITORIA, *C.* **1905** I, 345; *R.* **24**, 276). — Flüssig. D^{13}: 1,499. n_D: 1,47892.

Bis-trichlorisopropyl-phosphorigsäurechlorid $C_6H_8O_2Cl_7P = ClP[O\cdot CH(CCl_3)(CH_3)]_2$. *B.* Aus Trichlorisopropylalkohol und PCl_3 (HENRY, *C.* **1905** I, 1697; *R.* **24**, 337). — Dicke Flüssigkeit. Kp_{25}: ca. 210°.

Trichlorisopropyl-phosphorigsäuredichlorid $C_3H_4OCl_5P = CCl_3\cdot CH(O\cdot PCl_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus Trichlorisopropylalkohol und PCl_3 (HENRY, *C.* **1905** I, 1697; *R.* **24**, 332, 337). — Wasserhelle Flüssigkeit. Kp_{25}: 130°; Kp_{70}: 140°; Kp_{758}: 223—224°. D^{20}: 1,5870. — Bei der Einw. von Chlor entsteht 1.1.1.2-Tetrachlorpropan.

Bis-trichlorisopropyl-phosphorsäure $C_6H_9O_4Cl_6P = HO\cdot PO[O\cdot CH(CCl_3)(CH_3)]_2$. *B.* Aus ihrem Chlorid $[(CH_3)(CCl_3)CH\cdot O\text{-}]_2POCl$ bei der Einw. von Wasser (HENRY, *C.* **1905** I, 1697; *R.* **24**, 344). — Dicke Masse, die allmählich krystallinisch wird.

Bis-trichlorisopropyl-phosphorsäurechlorid $C_6H_8O_3Cl_7P = ClPO[O\cdot CH(CCl_3)(CH_3)]_2$. *B.* Aus Trichlorisopropylalkohol und PCl_5 in Petroläther (HENRY, *C.* **1905** I, 1697; *R.* **24**, 343). — Dicke, ölige Flüssigkeit.

1-Brom-propanol-(2), α-Brom-β-oxy-propan, Bromisopropylalkohol $C_3H_7OBr = CH_2Br\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ (vgl. MICHAEL, *B.* **39**, 2785). — *B.* Aus Propylenoxyd und HBr (MARKOWNIKOW, *Z.* **1870**, 423). — Kp: 145—148°.

3-Chlor-1-brom-propanol-(2), γ-Chlor-α-brom-β-oxy-propan, symm. Chlor-brom-isopropylalkohol $C_3H_6OClBr = CH_2Br\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Epichlorhydrin und HBr oder aus Epibromhydrin und HCl (REBOUL, *A. Spl.* **1**, 225, 227). — Kp: 197°. Spez. Gew.: 1,740 bei 12°. — Zerfällt mit konzentriertem Kali in HBr und Epichlorhydrin (R.). Wird zu Chlorbromaceton oxydiert (THEEGARTEN, *B.* **6**, 1277).

Äthyl-symm.-chlorbromisopropyl-äther (?) $C_5H_{10}OClBr = CH_2Br\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2Cl$ (?) (vgl. PAAL, *B.* **21**, 2971). *B.* Aus Epichlorhydrin und Äthylbromid bei 200° (REBOUL, LOURENÇO, *A.* **119**, 238). — Kp: 186—188°.

1.3-Dibrom-propanol-(2), α.γ-Dibrom-β-oxy-propan, symm. Dibrom-isopropylalkohol, symm. Glycerin-dibromhydrin, α-Dibromhydrin $C_3H_6OBr_2 = BrCH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Glycerin und PBr_3, neben anderen Produkten (BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] **48**, 313; vgl. REBOUL, *A. ch.* [3] **60**, 32). Aus Glycerin und Brom, neben anderen Produkten (BARTH, *A.* **124**, 349). Bei der Einw. von Brom auf die Verbindung $C_6H_{10}O_3$ (Syst. No. 2952), welche beim Destillieren von Glycerin mit $CaCl_2$ entsteht (ZOTTA, *A.* **174**, 96; vgl. NEF, *A.* **335**, 224). — *Darst.* Man bringt allmählich zu einem Gemisch von 300 g Glycerin und 25 g rotem Phosphor 350 g Brom, läßt 24 Stdn. stehen, erwärmt dann 3 Stdn. auf dem Wasserbade, läßt erkalten, gibt das drei- bis vierfache Volum Wasser hinzu und schüttelt die abfiltrierte Flüssigkeit mit dem doppelten Volum Äther aus; die äther. Lösung wird mit Soda gewaschen, über $CaCl_2$ entwässert, dann verdunstet und der Rückstand in Portionen von 30—40 g destilliert (ASCHAN, *B.* **23**, 1826; vgl. *B.* **21**, 2890). Man erhöht die Ausbeute beträchtlich, wenn man auch das nach dem Ausschütteln mit Äther noch in der wäßrigen Lösung zurückbleibende Dibromhydrin gewinnt; zu diesem Zweck konzentriert man bis zu einer Temperatur von 160° und destilliert dann im Vakuum (LESPIEAU, *A. ch.* [7] **11**, 236). — Kp.: 219° (B., L.); Kp_{22}: 124° (A.). Spez. Gew.: 2,11 bei 18° (B., L.), 2,02 bei 18,5° (Z.). Bei der Destillation entstehen Epibromhydrin und Acrolein. Natrium erzeugt Epibromhydrin und Allylalkohol. Beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure entstehen Bromdinitromethan und wenig Mono-

bromessigsäure (ASCHAN, *B.* 23, 1828). Wird von CrO_3 zu Dibromaceton oxydiert (HJELT, SIVEN, *B.* 21, 3288). Beim Einleiten von Ammoniakgas in α-Dibromhydrin entsteht ein amorphes unlösliches Prod. von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_2NBr$; leitet man Ammoniak in die absolut-alkoholische Lösung von α-Dibromhydrin, so entsteht ein flüssiges, in Wasser sehr leicht lösliches Prod. von der Zusammensetzung $C_3H_9O_2N$ (BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] 48, 316).

1-Jod-propanol-(2), α-Jod-β-oxy-propan, Jod-isopropylalkohol $C_3H_7OI = CH_2I\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ (vgl. MICHAEL, *B.* 39, 2785). — *B.* Aus Propylenoxyd und HI (MARKOWNIKOW, *Z.* 1870, 423). — Flüssig. Kp: 105° bei 60 mm.

3-Chlor-1-jod-propanol-(2), γ-Chlor-α-jod-β-oxy-propan, symm. Chlor-jod-isopropylalkohol $C_3H_6OClI = CH_2I\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Epijodhydrin und Salzsäure oder aus Epichlorhydrin und rauchender Jodwasserstoffsäure (REBOUL, *A. Spl.* 1, 225, 228). Durch Einw. von $C_2H_5\cdot MgI$ auf Epichlorhydrin in der Kälte und sofortiges Zers. der Reaktionsmasse mit Wasser (KLING, *C. r.* 137, 756; *Bl.* [3] 31, 14). — Kp: 226°. Spez. Gew.: 2,06 bei 10°. Unlöslich in Wasser. — Wird von konzentrierter Kalilauge in HI und Epichlorhydrin gespalten.

Methyl-symm.-chlorjodisopropyl-äther (?) $C_4H_8OClI = CH_2I\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_2Cl$ (?). *B.* Bei 5—6stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen Epichlorhydrin und CH_3I auf 180° (PAAL, *B.* 21, 2971). — Schwere Flüssigkeit. Siedet unter geringer Zersetzung gegen 200°. Kp_{200}: 160—170°. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Riecht stark nach Rettich.

Äthyl-symm.-chlorjodisopropyl-äther (?) $C_5H_{10}OClI = CH_2I\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2Cl$ (?). *B.* Aus Epichlorhydrin und C_2H_5I bei 200—220° (PAAL, *B.* 21, 2972). — Schweres Öl. Siedet unter geringer Zersetzung bei 200—210°.

(n-)Propyl-symm.-chlorjodisopropyl-äther (?) $C_6H_{12}OClI = CH_2I\cdot CH(O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CH_2Cl$ (?). *B.* Aus Epichlorhydrin und (n-)Propyljodid bei 190° (PAAL, *B.* 21, 2973). — Flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei 200—210°. Kp_{150}: 150—160°.

Isopropyl-symm.-chlorjodisopropyl-äther (?) $C_6H_{12}OClI = CH_2I\cdot CH[O\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH_2Cl$ (?). *B.* Aus Epichlorhydrin und Isopropyljodid bei 180—200° (PAAL, *B.* 21, 2972). — Flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei 206—212°. Kp_{160}: 155—160°.

1.3-Dijod-propanol-(2), α.γ-Dijod-β-oxy-propan, symm. Dijod-isopropylalkohol, symm. Glycerin-dijodhydrin, α-Dijodhydrin $C_3H_6OI_2 = ICH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2I$. *B.* α-Dichlorhydrin wird mit etwas mehr als 2 Mol. Jodkalium und einer zur völligen Lösung hinreichenden Menge Wasser im Salzbade erhitzt (CLAUS, *A.* 168, 24). — Gelbliches Öl. Erstarrt bei —16° bis —20° krystallinisch. Spez. Gew.: 2,4 bei 15°. Nicht unzersetzt flüchtig.

1-Nitro-propanol-(2), α-Nitro-β-oxy-propan, Nitro-isopropylalkohol $C_3H_7O_3N = CH_2(NO_2)\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von wenig festem $KHCO_3$ in ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd, 1 Mol.-Gew. Nitromethan und Wasser (HENRY, *Bl.* [3] 13, 999). — Erstarrt bei —60° amorph. F: gegen —20°. Kp_{30}: 112°. D^{15}: 1,1910. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Gibt durch Oxydation mit Chromsäuregemisch Nitroaceton (HENRY, *C.* 1898 II, 887).

3.3.3-Trichlor-1-nitro-propanol-(2), γ.γ.γ-Trichlor-α-nitro-β-oxy-propan, Trichlor-nitro-isopropylalkohol $C_3H_4O_3NCl_3 = CH_2(NO_2)\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$. *B.* Beim Stehen eines Gemisches aus 3 Mol.-Gew. Nitromethan, 1 Mol.-Gew. Chloralhydrat und Wasser mit wenig K_2CO_3 (HENRY, *Bl.* [3] 15, 1223). — Prismen. F: 42—43°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol usw. — Kalilauge wirkt nach der Gleichung: $C_3H_4Cl_3NO_3 + KOH = CHCl_3 + CH_2(NO_2)\cdot CH(OH)(OK)$.

1-Brom-1-nitro-propanol-(2), α-Brom-α-nitro-β-oxy-propan, asymm. Brom-nitro-isopropylalkohol $C_3H_6O_3NBr = CHBr(NO_2)\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Durch Kondensation von Bromnitromethan mit Acetaldehyd (MAAS, *C.* 1899 I, 179; *R.* 17, 393). — Farblose Flüssigkeit, schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Kp_{20}: 149—150°. D^{10}: 1,[illegible]. n: 1,51728. — Reagiert noch mit Formaldehyd, aber nicht mit Acetaldehyd.

Bromnitroisopropyl-nitrat $C_3H_5O_5N_2Br = CHBr(NO_2)\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure auf asymm. Bromnitroisopropylalkohol (MAAS, *C.* 1899 I, 179; *R.* 17, 395). — Farblose ölige Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser. D^{10}: 2,124.

1.1-Dinitro-propanol-(2), α.α-Dinitro-β-oxy-propan, asymm. Dinitro-isopropylalkohol $C_3H_6O_5N_2 = (O_2N)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Das K-Salz entsteht aus Dinitromethankalium und Acetaldehyd; man zerlegt das Salz mit verd. Schwefelsäure (DUDEN, PONNDORF, *B.* 38, 2034). — Farbloses Öl. D_4^{2}: 1,33. n_D^{2}: 1,449. Löslich in 5—6 Tln. Wasser mit gelber Farbe. — Verpufft beim Erhitzen über 120°. Ätzt stark die Haut. — $K\cdot C_3H_5O_5N_2$. Citronengelbe Krystalle.

Propanthiol-(2), sek.-Propylmercaptan, Isopropylmercaptan $C_3H_8S = CH_3 \cdot CH(SH) \cdot CH_3$. *B.* Aus Isopropyljodid und wäßr.-alkoh. KSH (CLAUS, *B.* 5, 659; 8, 532). — Kp: 57—60°. — Chromsäure oxydiert zu Duplothioaceton $C_6H_{12}S_2$ (Syst. No. 2668) (CL., *B.* 8, 532), Salpetersäure zu Propansulfonsäure-(2) (CL., *B.* 5, 660).

Methyl-isopropyl-sulfid $C_4H_{10}S = C_3H_7 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus Isopropylmercaptan, gelöst in Äther, mit Natrium und CH_3I (OBERMEYER, *B.* 20, 2923). — Flüssig. Kp: 93—95°.

Äthyl-isopropyl-sulfid $C_5H_{12}S = C_3H_7 \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt äquivalente Mengen Äthylmercaptannatrium und Isopropyljodid im geschlossenen Rohr auf 100° (STRÖMHOLM, *B.* 33, 828). — Wasserhelle Flüssigkeit. Kp: 103—104°.

Methyl-äthyl-isopropyl-sulfoniumhydroxyd, Methyl-äthyl-isopropyl-sulfinhydroxyd $C_6H_{16}OS = C_3H_7 \cdot S(CH_3)(C_2H_5) \cdot OH$. *B.* Entsteht in Form seines Jodids aus Äthyl-isopropyl-sulfid und CH_3I (STRÖMHOLM, *B.* 33, 828). — Versuche über Spaltbarkeit des Chlorids in die optisch aktiven Komponenten: ST., *B.* 33, 826, 830. — $(C_6H_{15}S \cdot I)_2 + CdI_2$. Krystalle (aus wäßr. Alkohol). F: 166° (Zers.) (ST., *B.* 33, 829). — $C_6H_{15}S \cdot Cl + 2HgCl_2$. Prismen. F: 88,5° (ST., *B.* 31, 2285). — $C_6H_{15}S \cdot Cl + 6HgCl_2$. Zersetzt sich bei 208° (ST., *B.* 31, 2285). Krystallographisches: ST., *B.* 31, 2294. — $(C_6H_{15}S \cdot Cl)_2 + SnCl_4$. Krystalle, ziemlich leicht löslich in Wasser. F: 190° (Zers.). (ST., *B.* 33, 830.) — $(C_6H_{15}S \cdot Cl)_2 + PtCl_4$. Rotgelbe, wahrscheinlich rhombische Krystalle. F: 175—176° (bei raschem Erhitzen). 100 Tle. der gesättigten wäßr. Lösung von 12° enthalten 4,84 Tle., von 17° 6,40 Tle. Salz. Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 140° in Isopropylchlorid und $(C_2H_5 \cdot S \cdot CH_3)_2 + PtCl_4$ (ST., *B.* 33, 829).

Diäthyl-isopropyl-sulfoniumhydroxyd, Diäthyl-isopropyl-sulfinhydroxyd $C_7H_{18}OS = C_3H_7 \cdot S(C_2H_5)_2 \cdot OH$. — $C_7H_{17}S \cdot I + CHI_3$. F: 129° (BAYER & Co., D. R. P. 97207; *C.* 1898 II, 524).

Diisopropylsulfid $C_6H_{14}S = (C_3H_7)_2S$. *B.* Aus Isopropyljodid und K_2S in Alkohol (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 459). Neben Isopropylmercaptan aus Isopropyljodid und KSH in Alkohol (CLAUS, *B.* 5, 659; 8, 532). — Kp: 120,5° bei 763,1 mm (B.). Wird von Salpetersäure zu Isopropylsulfonsäure, Oxalsäure und Schwefelsäure oxydiert (C., *B.* 8, 533). Mit $KMnO_4$ erhält man Diisopropylsulfon $(C_3H_7)_2SO_2$.

Verbindungen von Diisopropylsulfid mit Metallsalzen: RUDELIUS, *J. pr.* [2] 38, 500, 510.

$\{[(CH_3)_2CH]_2S\}_2 + PtCl_2$. Gelbe trikline Krystalle. F: 163°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Äther, Alkohol. — $\{[(CH_3)_2CH]_2S\}_2 + PtBr_2$. Rotgelbe monokline Krystalle. F: 174°. — $\{[(CH_3)_2CH]_2S\}_2 + PtI_2$. Rote Krystalle. F: 176°. — $\{[(CH_3)_2CH]_2S\}_2 + Pt(O \cdot NO)_2$. Trikline Prismen. Zersetzt sich bei 210°, ohne zu schmelzen. — $[(CH_3)_2CH]_2S + (C_2H_5)_2S + PtI_2$. Krystalle. — $[(CH_3)_2CH]_2S + (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2S + PtI_2$. Prismatische Krystalle. F: 131°.

$\{[(CH_3)_2CH]_2S\}_2 + PtI_4$. Dichroitische Krystalle, in durchfallendem Licht dunkelrot, in reflektiertem violett. F: 139°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol.

Diisopropylsulfon $C_6H_{14}O_2S = (C_3H_7)_2SO_2$. *B.* Durch Oxydation von Diisopropylsulfid mit $KMnO_4$ (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 459). — Krystalle aus Äther. F: 36°. Sehr leicht löslich in Wasser.

Methyl-diisopropyl-sulfoniumhydroxyd, Methyl-diisopropyl-sulfinhydroxyd $C_7H_{18}OS = (C_3H_7)_2S(CH_3) \cdot OH$. *B.* Entsteht in Form seines Jodids aus Diisopropylsulfid und CH_3I (STRÖMHOLM, *B.* 33, 834). — $C_7H_{17}S \cdot Cl + HgCl_2$. Krystalle aus Wasser (ST., *J. pr.* [2] 66, 461). — $C_7H_{17}S \cdot Cl + 6HgCl_2$. F: 197° (Zers.). D: 3,854 (ST., *B.* 31, 2287; *J. pr.* [2] 66, 461). — $(C_7H_{17}S \cdot Cl)_2 + PtCl_4$. Rhombische (AMINOFF, *Z. Kr.* 42, 381) Krystalle, leicht löslich in Wasser (ST., *B.* 33, 834).

Diisopropyldisulfid $C_6H_{14}S_2 = C_3H_7 \cdot S \cdot S \cdot C_3H_7$. *B.* Beim Erhitzen von Isopropyljodid mit unterschwefligsaurem Natrium (SPRING, LEGROS, *B.* 15, 1940). — Kp: 174,5° (SP., L.), 175—177° (v. BRAUN, *B.* 36, 2268).

Isopropylthioschwefelsäure, Isopropylunterschweflige Säure $C_3H_8O_3S_2 = C_3H_7 \cdot S \cdot SO_3H$ s. S. 362.

4. Alkohole $C_4H_{10}O$.

1. ***Butanol-(1), α-Oxy-butan, Propyl-carbinol, prim.-Normalbutylalkohol, n-Butylalkohol*** $C_4H_{10}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *V.* Unter den Verseifungsprodukten des Römisch-Kamillenöls (BLAISE, *Bl.* [3] 29, 329). n-Butylalkohol wurde gelegentlich in Kornfuselölen aufgefunden, die wahrscheinlich anomaler Gärung in Gegenwart

von Buttersäurebakterien ihren Ursprung verdanken (EMMERLING, *B.* **35**, 694; PRINGSHEIM, *Bio. Z.* **10**, 493; **16**, 243; vgl. dazu: RABUTEAU, *C. r.* **87**, 500; SCHÜPPHAUS, *Am. Soc.* **14**, 55; EKMAN, zitiert in Arbeiten d. Kais. Gesundheitsamts (Berlin) **8** [1893], 170; BANNOW, s. MEYER-JACOBSON, Lehrb. d. org. Chemie, 1. Aufl., Bd. I [Leipzig 1893], S. 161 Anm. 6).

B. Entsteht in geringer Menge durch Erhitzen einer konz. absolut-alkoh. Lösung von Bariumäthylat im Rohr auf 230—240° (GUERBET, *C. r.* **133**, 300). Aus Äthylenoxyd und Äthylmagnesiumbromid (GRIGNARD, *C. r.* **136**, 1261; *Bl.* [3] **29**, 946; HENRY, *C. r.* **145**, 155). Durch Einw. von Zinkdipropyl auf Polyoxymethylen (TISCHTSCHENKO, *Ж.* **19**, 484; *B.* **20** Ref., 704). Aus Polyoxymethylen und Propylmagnesiumbromid (MALENGREAU, *C.* **1907** I, 1399; DUPONT, *C. r.* **148**, 1523). — Entsteht neben Butyraldehyd und Crotylalkohol beim Behandeln von Crotonaldehyd oder Trichlorbutyraldehyd mit Eisenfeile und Essigsäure (LIEBEN, ZEISEL, *M.* **1**, 823, 840). Bei der Reduktion von Buttersäureanhydrid in Buttersäure mittels Natriumamalgams (LINNEMANN, *A.* **161**, 180, 181). Man läßt auf ein Gemisch von Buttersäure und Buttersäurechlorid Natriumamalgam einwirken und verseift den erhaltenen Buttersäurebutylester mittels konz. Kalilauge bei 150° (SAIZEW, *Z.* **1870**, 107). Durch Erhitzen von Buttersäuremethylester mit Natrium und absol. Alkohol (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* **137**, 60; *Bl.* [3] **31**, 672; D.R.P. 164294, *C.* **1905** II, 1700). Bei der Einw. von salpetriger Säure auf n-Butylamin, neben sek.-Butylalkohol (V. MEYER, BARBIERI, FORSTER, *B.* **10**, 130). — Bei der Vergärung von Glykose und anderen Kohlehydraten durch Bacillus orthobutylicus (GRIMBERT, *C.* **1894** I, 871), von Glykose durch Bacillus butylicus FITZ (BUCHNER, MEISENHEIMER, *B.* **41**, 1411), von Stärke durch Granulobacter butylicum (BEIJERINCK, *R.* **12**, 141).

Darst. Man behandelt Butyraldehyd in schwach schwefelsaurer Lösung mit Natriumamalgam (LIEBEN, ROSSI, *A.* **158**, 137; LIEBEN, *A.* **165**, 145). Man vergärt Glycerin in wäßr. Lösung durch den Bacillus butylicus in Anwesenheit von Calciumcarbonat und Nährsalzen bei 40° (FITZ, *B.* **9**, 1348; VIGNA, *B.* **16**, 1438; EMMERLING, *B.* **35**, 695; BUCHNER, MEISENHEIMER, *B.* **41**, 1411); daneben entstehen Kohlensäure, Wasserstoff, Äthylalkohol, Ameisensäure, n-Buttersäure, Essigsäure und Milchsäure (BUCHNER, MEISENHEIMER), sowie n-Amylalkohol (MORIN, *Bl.* [2] **48**, 803). Über Beschaffung des zur butylalkoholischen Gärung des Glycerins nötigen Bacillus butylicus vgl. EMMERLING, *B.* **30**, 451. — Zur Gewinnung von wasserfreiem Butylalkohol digeriert man die zwischen 113° und 117° siedenden Anteile mit Kalk oder Baryt und destilliert dann wiederholt über Natrium (LIEBEN, ROSSI, *A.* **158**, 151).

Flüssig. Schmilzt, krystallinisch erstarrt, bei —79,9°, glasig erstarrt, bei —122° (CARRARA, COPPADORO, *G.* **33** I, 343). — Kp_{740}: 116° (korr.) (LIEBEN, ROSSI, *A.* **158**, 154). $Kp_{763,6}$: 116,7—116,8° (R. SCHIFF, *A.* **220**, 101). $Kp_{756,7}$: 116,7° (CA., Co., *G.* **33** I, 341). Kp_{760}: 117,02° (LOUGUININE, *A. ch.* [7] **13**, 329). — D_0^0: 0,8239; D_{20}^{20}: 0,8105; D_{40}^{40}: 0,7994; $D_{99,1}^{99,1}$: 0,7738 (LIEBEN, ROSSI, *A.* **158**, 156). D_0^0: 0,8233; D_0^{20}: 0,8088; D_0^{40}: 0,7932; $D_0^{99,1}$: 0,7420 (ZANDER, *A.* **224**, 80). D_4^{20}: 0,8099 (BRÜHL, *A.* **203**, 16). D_4^{20}: 0,80978 (KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 646). D_4^{20}: 0,8094 (RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* **61**, 452; *Am. Soc.* **30**, 10). D^{22}: 0,8105 (CARRARA, FERRARI, *G.* **36** I, 422). $D_4^{116,7}$: 0,72695 (R. SCHIFF, *A.* **220**, 101). — 1 Volum Butylalkohol löst bei 15° 0,3 Volum Wasser und wird bei der gleichen Temp. von 11 Volumen Wasser gelöst. Wird aus der wäßr. Lösung durch $CaCl_2$ oder K_2CO_3 gefällt (LINNEMANN, *A.* **161**, 183). Brechungsexponenten von Gemischen des Butylalkohols mit Wasser: DOROSCHEWSKI, DWORZANCZYK, *C.* **1908** II, 1570. Viscosität von Gemischen des Butylalkohols mit Wasser: TRAUBE, *B.* **19**, 882. Löslichkeit des Butylalkohols in flüssigem CO_2: BÜCHNER, *Ph. Ch.* **54**, 677. Assoziationsgrad: CARRARA, FERRARI, *G.* **36** I, 422. Kryoskopisches Verhalten in absol. Schwefelsäure: ODDO, SCANDOLA, *G.* **39** II, 13, in Benzol: W. BILTZ, *Ph. Ch.* **29**, 251. — n_α^{20}: 1,39712; n_D^{20}: 1,39909; n_γ^{20}: 1,40773 (BRÜHL). n_α^{20}: 1,39732; n_D^{20}: 1,39931; n_γ^{20}: 1,40812 (KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 646). Über Brechungsvermögen vgl. auch EIJKMAN, *R.* **12**, 278. Molekulardispersion, Dampfspannungskurve: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 628, 646. — Kompressibilität: RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* **61**, 452; *Am. Soc.* **30**, 10. Oberflächenspannung und Binnendruck: RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* **61**, 452; *Am. Soc.* **30**, 10; WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 395. Viscosität: PŘIBRAM, HANDL, *M.* **2**, 668; THORPE, RODGER, *Transact. Royal Soc. A* **185**, 536. — Verdampfungswärme: LOUGUININE, *A. ch.* [7] **13**, 341; BROWN, *Soc.* **83**, 991. Molekulare Verbrennungswärme für flüssigen Butylalkohol bei konstantem Volum: 643,2 Cal., bei konstantem Druck: 644,4 Cal. (SUBOW, *C.* **1900** I, 586). Spezifische Wärme: LOUGUININE, *A. ch.* [7] **13**, 308. Ausdehnungskoeffizient: ZANDER, *A.* **224**, 80. Kritische Temperatur: PAWLEWSKY, *B.* **16**, 2634. — Magnetische Suszeptibität: HEINRICH, *C.* **1900** II, 156; MESLIN, *C. r.* **140**, 237. Dielektrizitätskonstante: LOEWE, *Ann. d. Physik* [N. F.] **66**, 398; DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309. Elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309. Electrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 307; **9**, 132.

n-Butylalkohol zerfällt beim Auftropfen auf stark erhitztes Chlorzink in Wasser und $\alpha.\beta$-Dimethyläthylen $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH_3$ neben weniger Äthyläthylen $C_2H_5 \cdot CH:CH_2$ (LE

Bel, Greene, *Am.* 2, 24). Durch Überleiten von n-Butylalkohol über $AlPO_4$ bei 320° entsteht ein Gemisch von 27% α.α-Dimethyläthylen und 73% Äthyläthylen (Senderens, *C. r.* 144, 1110; *Bl.* [4] 1, 692). Durch Überleiten über reduziertes Kupfer bei 220—260° liefert n-Butylalkohol glatt Butyraldehyd und Wasserstoff; bei höheren Temperaturen wird der gebildete Butyraldehyd in CO und Propan zersetzt. Verwendet man Nickel, so tritt bei 190—200° Butyraldehyd auf, der aber zum größten Teil zersetzt wird (Sabatier, Senderens, *C. r.* 136, 923). Bei der Oxydation mit Chromsäure-Gemisch entstehen Butyraldehyd und Buttersäure (vgl. Saizew, *J. pr.* [2] 3, 86). n-Butylalkohol läßt sich durch Oxydation mittels alkal. $KMnO_4$ in Buttersäure überführen (Fournier, *C. r.* 144. 333, vgl. *Bl.* [4] 5, 920). Reduziert Nesslersches Reagens bei kurzem Erhitzen (Rosenthaler, *Ar.* 244, 373). Einw. von Brom auf n-Butylalkohol: Hardy, *C. r.* 79, 807: Étard, *C. r.* 114, 754. Geschwindigkeit der Veresterung mit Essigsäure: Michael, Wolgast, *B.* 42, 3168; mit Trichloressigsäure: M., W., *B.* 42, 3162. Bindung von CO_2 in Gegenwart von $Ca(OH)_2$: Siegfried, Howwjanz, *H.* 59, 384.

Natriumbutylat $Na\cdot O\cdot C_4H_9$. Vgl. darüber Bischoff, *B.* 32, 1940.

Aluminiumbutylat $Al(O\cdot C_4H_9)_3$. *B.* Durch Erhitzen von Aluminiumamalgam mit n-Butylalkohol (Tischtschenko, *C.* 1900 I, 10). — F: 101,5—102°. Kp_{10}: 284,5°. D_4^{20}: 1,0251.

Methyl-n-butyl-äther $C_5H_{12}O = C_4H_9\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Entsteht auch aus $CH_2Cl\cdot OCH_3$ und Zinkdipropyl (Henry, *Bl.* [3] 7, 150). — Kp: 70,3° (Dobriner, *A.* 243, 3). Spez. Gew.: 0,7635 bei 0° (D.). Ausdehnung: D.

Äthyl-n-butyl-äther $C_6H_{14}O = C_4H_9\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Natriumäthylat mit n-Butylbromid im Rohr auf 110° (Lieben, Rossi, *A.* 158, 164). — $Kp_{742,7}$: 91,7° (korr.) (L., R., *A.* 158, 168); Kp: 91,4° (Dobriner, *A.* 243, 5). D_0^0: 0,7694; D_{20}^{20}: 0,7522; D_{50}^{50}: 0,7367 (L., R.); D_0^0: 0,7680 (D.). Ausdehnung: D.

Propyl-n-butyl-äther $C_7H_{16}O = C_4H_9\cdot O\cdot C_3H_7$. Kp: 117,1° (Dobriner, *A.* 243, 7). Spez. Gew.: 0,7773 bei 0° (D.). Ausdehnung: D.

Di-n-butyläther $C_8H_{18}O = C_4H_9\cdot O\cdot C_4H_9$. *B.* Beim Erhitzen von n-Butyljodid mit Natriumbutylat (Lieben, Rossi, *A.* 165, 110). Aus Butylalkohol durch $SnSO_4$ bei 200° (Oddo, *G.* 31 I, 322). — $Kp_{741,5}$: 140,5° (korr.) (L., R.); Kp: 140,9° (Dobriner, *A.* 243, 8). D_0^0: 0,784; D_{20}^{20}: 0,7685; D_{50}^{50}: 0,7555 (L., R.); D_0^0: 0,7865 (D.). Ausdehnung: D.

Mono-n-butylester der Schwefelsäure $C_4H_{10}O_4S = C_4H_9\cdot O\cdot SO_3H$ — $(C_4H_9SO_4)_2Ba + H_2O$. Blättchen (Lieben, Rossi, *A.* 165, 116).

n-Butylester der salpetrigen Säure $C_4H_9O_2N = C_4H_9\cdot O\cdot NO$. Kp: 75°; spez. Gew.: 0,9114 bei 0° (Bertoni, *G.* 18, 434).

n-Butylester der Salpetersäure $C_4H_9O_3N = C_4H_9\cdot O\cdot NO_2$. Flüssig; Kp: 136°; spez. Gew.: 1,048 bei 0° (Bertoni, *G.* 20, 374).

n-Butylphosphorigsäuredichlorid $C_4H_9OCl_2P = C_4H_9\cdot O\cdot PCl_2$. Kp: 157°; D_4^0: 1,1923; D_4^{20}: 1,1657; D_4^{127}: 1,0625; n_D: 1,46086 (Kowalewsky, *C.* 1897 II, 333).

Tetra-n-butylester der Pyrophosphorsäure $C_{16}H_{36}O_7P_2 = (C_4H_9\cdot O)_4P_2O_3$. *B.* Aus dem Ag-Salz der Pyrophosphorsäure und 1-Jodbutan (Cavalier, *C. r.* 142, 886). — Zersetzt sich in der Hitze. Löslich in Benzol, CS_2, CCl_4, Äther, unlöslich in Wasser.

Tri-n-butylester der arsenigen Säure $C_{12}H_{27}O_3As = (C_4H_9\cdot O)_3As$. *B.* Durch Erhitzen von As_2O_3 mit n-Butylalkohol, wobei die Alkoholdämpfe zur Entfernung des entstehenden Wassers über Calciumcarbid geleitet werden (Auger, *C. r.* 143, 909). — Kp: 263°.

2.2.3-Trichlor-butanol-(1), *β.β.γ*-**Trichlor-α-oxy-butan**, *β.β.γ*-**Trichlor-n-butylalkohol** $C_4H_7OCl_3 = CH_3\cdot CHCl\cdot CCl_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von Urobutyrchloralsäure [s. Syst. No. 87 bei 2.2.3-Trichlorbutanal-(1)] mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure (Mering, *H.* 6, 493). Beim Versetzen von Butyrchloral mit Zinkdiäthyl und Zerlegen der gebildeten Verbindung durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure (Garzarolli-Thurnlackh, *A.* 213, 369): $C_3H_4Cl_3\cdot COH + Zn(C_2H_5)_2 = C_3H_4Cl_3\cdot CH_2\cdot OZn\cdot C_2H_5 + C_2H_4$ und $C_3H_4Cl_3\cdot CH_2\cdot OZn\cdot C_2H_5 + H_2O = C_3H_4Cl_3\cdot CH_2\cdot OH + ZnO + C_2H_6$. Ebenso aus Butyrchloral und Zinkdipropyl oder Zinkdiisobutyl (Garzarolli-Thurnlackh, Popper, *A.* 223, 166). — Prismen. F: 61,5—62°. Kp: 120° bei 45 mm (G.); Kp: 199—200° (M.). Wenig löslich in heißem Wasser, fast gar nicht in kaltem, leicht in Alkohol und Äther. Liefert bei der Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure Trichlorbuttersäure. Reduziert Fehlingsche Lösung beim

Kochen. Wird von Zink und Salzsäure in Chlorcrotylalkohol C_4H_7ClO übergeführt. — Wirkt hypnotisch; geht, innerlich eingenommen, in den Harn als Urobutyrchloralsäure über (E. KÜLZ, *Z. B.* **20**, 161).

Tris-[β.β.γ-trichlor-butyl]-phosphat $C_{12}H_{18}O_4Cl_9P = PO(O\cdot CH_2\cdot CCl_2\cdot CHCl\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Trichlorbutylalkohol und PCl_5 (NORTON, NOYES, *Am.* **10**, 430). — Nadeln (aus Alkohol). F: 85,3—85,4°.

2.3-Dibrom-butanol-(1), β.γ-Dibrom-α-oxybutan, β.γ-Dibrom-n-butylalkohol $C_4H_8OBr_2 = CH_3\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Versetzen von Crotylalkohol $CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot OH$ mit Brom (LIEBEN, ZEISEL, *M.* **1**, 828) in Chloroform (CHARON, *A. ch.* [7] **17**, 226). — Prismen (aus Petroläther). F: 32° (C.). Löslich in Wasser (C.). Liefert beim Kochen mit Wasser Butantriol $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ (L., Z.). Zerfällt bei der Destillation (unter 50 mm Druck) unter Abspaltung von HBr (L., Z.). Wird von Natriumamalgam in Crotylalkohol übergeführt (L., Z.).

Äthyl-[β.γ-dibrom-n-butyl]-äther $C_6H_{12}OBr_2 = CH_3\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot OC_2H_5$. *B.* Aus Äthylcrotyläther und Brom (CHARON, *A. ch.* [7] **17**, 259). — Flüssig. Kp_{20}: 116° bis 117°. D^0: 1,7001.

3.4-Dibrom-butanol-(1), γ.δ-Dibrom-α-oxy-butan, γ.δ-Dibrom-n-butylalkohol, Allylcarbinoldibromid $C_4H_8OBr_2 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Allylcarbinol und Brom in Chloroform (PARISELLE, *C. r.* **148**, 850). Durch Verseifung seines Methyläthers mit HBr (LESPIEAU, *C. r.* **144**, 1162). — Kp_{11}: 112—114° (P.). — Oxydation: WAGNER, *B.* **27**, 2439. Geht beim Schütteln mit 1 Mol.-Gew. fein pulverisierten Ätzkalis in Äther in 3-Bromtetrahydrofuran über (P.).

Methyl-[γ.δ-dibrom-n-butyl]-äther $C_5H_{10}OBr_2 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus der (nicht rein isolierten) Verbindung $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$ und Brom (LESPIEAU, *C. r.* **144**, 1162). — Kp_{12}: 90—91°; Kp_{25}: 101—102°; Kp_{760}: 209—211° (Zers.) (L.); $Kp_{[illegible]}$: 96° (PARISELLE, *C. r.* **149**. 295). D^0: 1,811 (L.); D^0: 1,817 (P). n_D^{20}: 1,5158 (P.). — Verliert bei der Einw. von Zn und Alkohol sein Brom (L.). Bei der Einw. von HBr werden γ.δ-Dibrom-n-butylalkohol bezw. 1.2.4-Tribrombutan erhalten (L., *C. r.* **144**, 1162; L., PARISELLE, *C. r.* **146**, 1035). Wird durch längeres Kochen mit Wasser in ein Gemisch von Butantriol-(1.2.4), die Verbindung $CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$ und 3-Oxytetrahydrofuran $CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O$ (ringförmig geschlossen) verwandelt (P). Geht bei der Einw. von Na-Äthylat in ein Gemisch von $CH_2:CBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$ und $CHBr:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$ über (L.).

2-Chlor-2.3-dibrom-butanol-(1) $C_4H_7OClBr_2 = CH_3\cdot CHBr\cdot CClBr\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Chlorcrotylalkohol und Brom in Chloroform (GARZAROLLI-THURNLACKH, *A.* **213**, 377). — Wenig beständig. Wird von HNO_3 zu Chlordibrombuttersäure oxydiert.

2-Nitro-butanol-(1), β-Nitro-butylalkohol $C_4H_9O_3N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(NO_2)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von 1-Nitropropan und Methanal in Gegenwart von K_2CO_3 (HENRY, *Bl.* [3] **15**, 1223; PAUWELS, *C.* **1898** I, 193). — Flüssig. $Kp_{[illegible]}$: 127—130°. $D^{11,5}$: 1,1365. Löslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Alkohol und Eisessig. — $Na\cdot C_4H_8O_3N$.

2-Nitro-butanol-(1)-nitrat, β-Nitro-butyl-nitrat $C_4H_8O_5N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(NO_2)\cdot CH_2\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Nitrobutylalkohol wird in kleinen Mengen in ein Gemenge von HNO_3 und H_2SO_4 (2:3) eingetragen (PAUWELS, *C.* **1898** I, 193). — Flüssig. $D^{13,5}$: 1,242.

2-Chlor-2-nitro-butanol-(1) $C_4H_8O_3NCl = CH_3\cdot CH_2\cdot CCl(NO_2)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Chlornitropropan und Methanal in Gegenwart von K_2CO_3 (PAUWELS, *C.* **1898** I, 194). — Sirupöse Flüssigkeit. Kp_{76}: 145—150°. D^{15}: 1,229.

Butanthiol-(1), prim.-Normalbutylmercaptan, n-Butylmercaptan $C_4H_{10}S = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SH$. *V.* In dem Drüsensekret des Stinkdachses (BECKMANN, *P. C. H.* **37**, 557). — Kp: 97—98°; spez. Gew.: 0,858 bei 0° (SAIZEW, GRABOWSKY, *A.* **171**, 251; **175**, 351).

Methyl-äthyl-n-butyl-sulfoniumhydroxyd $C_7H_{18}OS = C_4H_9\cdot S(CH_3)(C_2H_5)\cdot OH$. — $C_7H_{17}S\cdot Cl + 6HgCl_2$. F: 118° (STRÖMHOLM, *J. pr.* [2] **66**, 457). — $(C_7H_{17}S\cdot Cl)_2 + PtCl_4$. Monokline (AMINOW, *Z. Kr.* **42**, 382) Krystalle. Die wäßr. Lösung enthält bei 16° in 100 Tln. 3,36 Tle. Salz (STRÖMHOLM, *B.* **33**, 831).

Di-n-butyl-sulfid $C_8H_{18}S = (C_4H_9)_2S$. *B.* Aus K_2S und 1-Jodbutan (GRABOWSKY, SAIZEW, *A.* **171**, 253). — Flüssig. Kp: 182°; D^0: 0,8523 (G., S., *A.* **171**, 254); D_0^{20}: 0,8386 (G., S., *A.* **175**, 351). Unlöslich in Wasser (G., S., *A.* **171**, 253). — $[(C_4H_9)_2S]_2 + PtCl_4$. Von dieser Zusammensetzung existieren drei isomere Verbindungen (LÖNDAHL, *J. pr.* [2]

38, 512): α-Verbindung. Orangegelbe trikline Krystalle. F: 40°. Ziemlich leicht löslich in Alhohol, Äther. β-Verbindung. Vierseitige trikline Tafeln, heller gelb als die α-Verbindung F: 77°. γ-Verbindung. F: 17—20°; leicht löslich. — $[(C_4H_9)_2S]_2 + PtBr_2$. Braungelbe rhombische Tafeln. F: 65° (L.). — $[(C_4H_9)_2S]_2 + PtI_2$. Dunkelrote rhombische Tafeln. F: 67° (L.). — $[(C_4H_9)_2S]_2 + Pt(NO_2)_2$. Farblose rhombische Krystalle. F: 193° (L.). — $[(C_4H_9)_2S]_2 + Pt(NO_3)_2$. Sirupöse Flüssigkeit (L.). — $[(C_4H_9)_2S]_2 + PtCl_4$. Kleine gelbe Krystalle (L.).

Di-n-butyl-sulfoxyd $C_8H_{18}OS = (C_4H_9)_2SO$. *B.* Aus Di-n-butyl-sulfid mittels Salpetersäure (D: 1,3) (Grabowsky, *A.* 175, 349). — Nadeln. F: 32°. Unlöslich in Wasser. Zersetzt sich beim Destillieren.

Di-n-butyl-sulfon $C_8H_{18}O_2S = (C_4H_9)_2SO_2$. *B.* Beim Eintragen von Di-n-butyl-sulfid in wäßr. rauchende Salpetersäure (Grabowsky, *A.* 175, 350). — Plattenförmige Krystalle. Schmilzt bei 43,5°. Die Schmelze erstarrt bei 32,5°. Unlöslich in Wasser.

Butanselenol-(1), prim.-Normalbutylselenmercaptan, n-Butylselenmercaptan $C_4H_{10}Se = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SeH$. *B.* Durch kurzes Erhitzen von NaSeH in Alkohol mit n-Butylhalogenid auf dem Wasserbad unter Luftabschluß (Tschugajew, *B.* 42, 50). — Schweres Öl von widrigem lange anhaftenden Geruch. Kp_{760}: 114° (korr.). $D_4^{24,5}$: 1,2352. $n_D^{24,5}$: 1,47446. Ausdehnungskoeffizient: T. — Oxydiert sich an der Luft leicht zum Diselenid. Entwickelt mit Methylmagnesiumjodid quantitativ Methan. Pb- und Tl-Salze in Wasser oder Alkohol erzeugen orangefarbige Niederschläge.

Methyl-n-butyl-selenid $C_5H_{12}Se = C_4H_9\cdot Se\cdot CH_3$. *B.* Durch folgeweise Einw. von Na-Äthylat (in absol. Alkohol) und von CH_3I auf n-Butylselenmercaptan unter Luftabschluß (Tschugajew, *B.* 42, 52). — Farblose Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp_{760}: 141° (korr.). $D_4^{24,5}$: 1,1875. $n_D^{24,5}$: 1,47710.

2. ***Butanol-(2), β-Oxy-butan, Methyl-äthyl-carbinol, sek.-Normalbutylalkohol, sek.-Butylalkohol*** $C_4H_{10}O = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$.

a) ***Inaktiver sek.-Butylalkohol.*** *B.* Man erwärmt Ameisensäureäthylester mit Methyljodid, Äthyljodid und Zink auf dem Wasserbade und zerlegt das Reaktionsprod. mit Wasser (Saizew, *A.* 175, 374). Man setzt Äthylmagnesiumbromid mit Acetaldehyd in absol. Äther um und zerlegt das Reaktionsprod. mit Wasser und verd. Chlorwasserstoffsäure (Clarke, *Am. Soc.* 30, 1149; vgl.: Henry, *C. r.* 145, 499; Riche, *C.* 1909 I, 735). Man setzt Acetaldehyd mit Zinkdiäthyl um und zerlegt das Reaktionsprod. mit Wasser (Wagner, *A.* 181, 261). Man setzt β-Jodäthylalkohol mit Zinkdiäthyl in Benzol um und zerlegt das Reaktionsprod. mit Wasser (Butlerow, Ossokin, *A.* 145, 263). — Neben n-Butylalkohol bei der Einw. von salpetriger Säure auf n-Butylamin (V. Meyer, Barbieri, Forster, *B.* 10, 130). Bei der Einw. von Ag_2O auf 2-Jodbutan (De Luynes, *A.* 132, 275). Man setzt 2-Jodbutan mit essigsaurem Silber um und verseift den erhaltenen Essigsäure-sek.-butylester mit heißer konz. Kalilauge (De Luynes, *A.* 128, 331; 132, 276; Lieben, *A.* 150, 106). Man läßt auf β-Butylen unterchlorige Säure in Gegenwart von HgO einwirken und reduziert das Anlagerungsprod. in wäßr. Lösung mit Natriumamalgam unter zeitweiser Neutralisation der Lösung mittels HCl (Lieben, *A.* 151, 121). Beim Behandeln von Methylcyclopropan mit einem Gemisch von konz. Schwefelsäure mit ihrem halben Volum Wasser (Demjanow, *B.* 28, 23). Durch Überleiten von Methyläthylketon über reduziertes Nickel in Gegenwart von Wasserstoff bei 130° (Sabatier, Senderens, *C. r.* 137, 302) oder bei 140° (Freundler, Damond, *C. r.* 141, 830; *Bl.* [3] 35, 107). Durch Erhitzen von Methyläthylketon in komprimiertem Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel auf ca. 200° (Ipatjew, *C.* 1906 II, 86). Durch Reduktion von Propionylcarbinol $CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$ mit Na- oder Al-Amalgam, neben Methyläthylketon und α.β-Dioxybutan (Kling, *C. r.* 140, 1345; *A. ch.* [8] 5, 545; *Bl.* [3] 35, 211). Neben Methyläthylketon und β.γ-Dioxybutan bei der Reduktion des Methylacetols $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CH_3$ mittels Na- oder Al-Amalgams (Kling, *C. r.* 140, 1457; *A. ch.* [8] 5, 553; *Bl.* [3] 35, 215).

Darst. Man löst 72 g Methyläthylketon in der fünffachen Menge Äther, schichtet die Mischung in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben über 1 l Wasser und fügt unter Eiskühlung im Verlauf von 4 Tagen 138 g Natrium hinzu. Die äther. Schicht wird getrocknet und fraktioniert (Norris, Green, *Am.* 26, 305; vgl. Bentley, *Soc.* 67, 265).

Flüssig. $Kp_{739,5}$: 99° (Lieben, *A.* 150, 114). Kp_{754}: 99,7—99,9° (korr.) (Norris, Green). — D^0: 0,827; D^{22}: 0,819 (L., *A.* 150, 114). D_4^{20}: 0,8078 (Norris, Green). D^{24}: 0,807 (Carrara, Ferrari, *G.* 36 I, 423). — Löslich in 8 Tln. Wasser von 20° (Norris, Green); wird aus der wäßr. Lösung durch kohlensaure Alkalien abgeschieden (Lieben, *A.* 150, 114). Kritische Lösungstemperatur für das System sek.-Butylalkohol-Wasser:

DOLGOLENKO, *C.* 1908 I, 322; *Ph. Ch.* 62, 499. Veränderung der kritischen Lösungstemperatur durch Zusätze: TIMMERMANS, *Ph. Ch.* 58, 207. sek.-Butylalkohol ist leicht löslich in verd. Säuren, fast unlöslich in konz. Lösungen von Alkalicarbonat und Alkalihydrat (NORRIS, GREEN). Assoziationsgrad des sek.-Butylalkohols: CARRARA, FERRARI, *G.* 36 I, 423. Kryoskopisches Verhalten in absoluter Schwefelsäure: ODDO, SCANDOLA, *G.* 39 II, 16; in Benzol: BRÜHL, *Ph. Ch.* 29, 256. — n_D^{25}: 1,3949 (WENDELL, vgl. N., G., *Am.* 26, 318). — Verdampfungswärme: BROWN, *Soc.* 83, 991. Kritische Temperatur: BROWN, *Soc.* 89, 312. — Dielektrizitätskonstante: LOEWE, *Ann. der Physik* [N. F.] 66, 398; DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 309. Elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 309. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] 8, 308; 9, 133.

Wird durch Erhitzen auf 300° nicht verändert, eine Spur von HI oder CH_3I bewirkt aber Zerfall in β-Butylen und Wasser (WOLKOW, Ж. 21, 329). Zerfällt beim Durchleiten durch ein mit Tonerde gefülltes, auf 450° erhitztes kupfernes Rohr fast ausschließlich in β-Butylen und Wasser. Beim Durchleiten durch ein mit $ZnCl_2$ gefülltes kupfernes Rohr (Temperatur 450°) entstehen Butylen, Isobutylen, Methyläthylketon und ein flüssiger ungesättigter Kohlenwasserstoff (IPATJEW, SDZITOWECKY, *B.* 40, 1827; *C.* 1908 I, 114). Liefert durch Überleiten über reduziertes Kupfer bei 160—300° glatt Methyläthylketon und Wasserstoff; bei Verwendung von Nickel findet daneben noch Bildung von Wasser und Kohlenwasserstoffen statt (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* 136, 984). Über den Verlauf der katalytischen Zers. von sek.-Butylalkohol in Gegenwart von Nickel bei hohen Temperaturen und Drucken vgl.: IPATJEW, *B.* 40, 1278; *C.* 1907 II, 2035. — Gibt bei Behandlung mit Salpetersäure (D: 1,38) Diacetyl neben etwas α.α-Dinitroäthan (PONZIO, *G.* 31 I, 403). Bei der Oxydation mit Chromsäure-Gemisch entstehen Methyläthylketon und Essigsäure (LIEBEN, *A.* 150, 115; KANONNIKOW, SAIZEW, *A.* 175, 377). Reduziert NESSLERsches Reagens bei kurzem Erhitzen (ROSENTHALER, *Ar.* 244, 373). — Geschwindigkeit der Veresterung von sek.-Butylalkohol mit Trichloressigsäure: MICHAEL, WOLGAST, *B.* 42, 3166.

Natrium-sek.-butylat $Na\cdot O\cdot C_4H_9$. Vgl. darüber BISCHOFF, *B.* 32, 1942. — Aluminium-sek.-butylat $Al(O\cdot C_4H_9)_3$. *B.* Durch Einw. von amalgamiertem Aluminium auf sek.-Butylalkohol, wobei die Aluminiumstäbchen zur Hälfte in Hg stehen müssen (TISCHTSCHENKO, *C.* 1900 I, 10). Flüssig. Kp_8: 180—181,5°. D_4^{20}: 0,9671.

n-Butyl-sek.-butyl-äther $C_8H_{18}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. Kp: 131° bis 131,5°; spez. Gew.: 0,7687 bei 15° (REBOUL, *Bl.* [3] 2, 25).

Di-sek.-butyläther $C_8H_{18}O = [CH(CH_3)(C_2H_5)]_2O$. *B.* Aus der Verbindung $(CH_3\cdot CHCl)_2O$ und Zinkdiäthyl (KESSEL, *A.* 175, 50). — Kp: 120—121°. Spez. Gew.: 0,756 bei 21°. — Gibt beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 130° 2-Jodbutan.

Mono-sek.-butylester der Schwefelsäure, sek.-Butylschwefelsäure $C_4H_{10}O_4S = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot SO_3H)\cdot CH_3$. *B.* Das Barium-Salz entsteht durch Behandeln von sek.-Butylalkohol mit konz. Schwefelsäure und Eingießen in eine Suspension von $BaCO_3$ in Wasser (METH, *B.* 40, 696). — Bariumsalz $Ba(C_4H_9O_4S)_2 + 2H_2O$ Krystalle (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser.

sek.-Butylester der salpetrigen Säure $C_4H_9O_2N = C_2H_5\cdot CH(O\cdot NO)\cdot CH_3$. Kp: 68°; spez. Gew.: 0,8981 bei 0° (BERTONI, *G.* 18, 435).

sek.-Butylester der Salpetersäure $C_4H_9O_3N = C_2H_5\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot CH_3$. Flüssig; Kp: 124°; spez. Gew.: 1,0382 bei 0° (BERTONI, *G.* 20, 375).

Äthyläther des 1-Chlor-butanols-(2), α-Chlor-β-äthoxy-butan $C_6H_{13}OCl = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2Cl$. *B.* Man läßt Zinkdiäthyl auf Äthyl-dichloräthyläther $CH_3\cdot CH_2\cdot O\cdot CHCl\cdot CH_2Cl$ in Äther einwirken und schüttelt das Reaktionsprod. mit Wasser (LIEBEN, BAUER, *A.* 123, 132; LIEBEN, *A.* 146, 188; BOOKMAN, *B.* 28, 2111). Man setzt Äthyldichloräthyl-äther $CH_3\cdot CH_2\cdot O\cdot CHCl\cdot CH_2Cl$ mit Äthylmagnesiumbromid in Äther unter Eiskühlung um und zerlegt das Reaktionsprod. mit Eis und HCl (HOUBEN, FÜHRER, *B.* 40, 4994). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 141° (L., *A.* 146, 192). D°: 0,9735 (L., B.). Mischbar mit Alkohol und mit Äther. Unlöslich in Wasser. Brennt mit grüner Flamme. — Wird von HI in 2-Jodbutan verwandelt (LIEBEN, *A.* 150, 96). Bei der Einw. von PBr_5 entstehen C_4H_8Br, Chlorbrombutan und Dibrombutan (L., *A.* 146, 220). Beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 140° entsteht α.β-Diäthoxybutan $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot OC_2H_5$ (LIEBEN, *A.* 133, 290; 146, 201). Über die Einw. von siedender methylalkoh. Natronlauge vgl.: HOUBEN, FÜHRER, *B.* 40, 4995; HOERING, *B.* 41, 1893; HOUBEN, *B.* 41, 3711. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 140° entstehen β-Äthoxybutylamin und Bis-β-äthoxybutyl-amin (BOOKMAN). Verd. alkoh. Silbernitratlösung fällt auch in der Wärme kein AgCl (HOUBEN, FÜHRER).

3-Chlor-butanol-(2), **γ-Chlor-β-oxy-butan** $C_4H_9OCl = CH_3\cdot CHCl\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Durch Anlagerung von unterchloriger Säure an β-Butylen (KRASSUSKI, *C.* **1902** II, 19; *C. r.* **145**, 763; HENRY, *C. r.* **145**, 499). — Farblose, etwas dickliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{760}: 136—137,5° (K.); Kp_{753}: 138—139° (H.). D_0^0: 1,0868; D_0^{15}: 1,0692 (K.); D^{20}: 1,105 (H.). Löst sich bei 20° in 15 Volumen Wasser (H.). n_D: 1,44376 (H.). — Gibt beim Erhitzen für sich im Rohr bei der Temp. des siedenden Anilins Methyläthylketon und HCl. Die gleichen Produkte entstehen beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 120° oder mit PbO und Wasser auf 140° (K.). Bei der Einw. von Kalilauge oder Pottasche, sowie bei der von PbO und Wasser bei gewöhnlicher Temp. entsteht symm. Dimethyläthylenoxyd $H_3C\cdot CH\cdot CH\cdot CH_3$ (K., H.).
└O┘

1.3- oder 3.4-Dichlor-butanol-(2), **Butenyldichlorhydrin** $C_4H_8OCl_2 = CH_3\cdot CHCl\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl$ oder $CH_2Cl\cdot CHCl\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von HCl in Chlorbutylenoxyd C_4H_7OCl (Syst. No. 2362) (ZIKES, *M.* **6**, 354). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp_{30}: 105—107°. D^{16}: 1,274. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Mischt sich mit Alkohol und Äther.

1.4-Dibrom-butanol-(2), **α.δ-Dibrom-β-oxy-butan** $C_4H_8OBr_2 = CH_2Br\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2Br$. *B.* Durch Sättigen des Äthers $CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ mit HBr-Gas bei 110—115° (PARISELLE, *C. r.* **149**, 297). Beim Behandeln des Brombutylenoxyds $CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2Br$ (mit O-Brücke zwischen CH_2 und CH) mit schwach schwefelsaurem Wasser, neben 3-Oxytetrahydrofuran (P.). — Kp_{12}: 114—115°. D^0: 2,023. n_D^{20}: 1,544. — Geht in äther. Lösung bei Gegenwart von gepulvertem Kaliumhydroxyd in Brombutylenoxyd CH_2—$CH\cdot CH_2\cdot CH_2Br$ (mit O-Brücke) über.

1-Nitro-butanol-(2) $C_4H_9O_3N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NO_2$. *B.* Man vermischt 1 Tl. Nitromethan mit 1 Tl. Propionaldehyd und fügt das gleiche Volumen Wasser und einige Stückchen K_2CO_3 hinzu (HENRY, *Bl.* [3] **15**, 1223). — Dickflüssig. Kp_{767}: 204° (geringe Zers.) (TORDOIR, *C.* **1902** I, 716); Kp_{35}: 123—125° (H.). D^{25}: 1,144; D^{18}: 1,191 (H.).

3-Nitro-butanol-(2) $C_4H_9O_3N = CH_3\cdot CH(NO_2)\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Nitroäthan und Acetaldehyd mit Wasser und einigen Stückchen K_2CO_3 (HENRY, *Bl.* [3] **15**, 1224). — Flüssig. Kp_{36}: 112—113°. $D^{7,5}$: 1,116.

1.1-Dinitro-butanol-(2) $C_4H_8O_5N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(NO_2)_2$. *B.* Aus Dinitromethankalium und Propionaldehyd in Wasser (DUDEN, PONNDORF, *B.* **38**, 2035). — Öl. Schwer löslich in Wasser. — Monokaliumsalz $K\cdot C_4H_7O_5N_2$. Gelbe Blättchen. Explodiert bei 205°.

Butanthiol-(2), **sek.-Butyl-mercaptan** $C_4H_{10}S = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(SH)\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Jodbutan mittels alkoh. KSH-Lösung (REYMANN, *B.* 7, 1287). — Kp: 84—85°. Spez. Gew.: 0,8299 bei 17°. — $(C_4H_9S)_2Hg$. Schuppen (aus Alkohol). F: 189°.

Methyl-äthyl-sek.-butyl-sulfoniumhydroxyd $C_7H_{18}OS = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot S(CH_3)(C_2H_5)\cdot OH$. — $C_7H_{17}S\cdot Cl + 6HgCl_2$. F: 175—176°; D: 3,858 (STRÖMHOLM, *J. pr.* [2] **66**, 458). Liefert, mit Äther behandelt, das Doppelsalz $C_7H_{17}S\cdot Cl + 2HgCl_2$. — $(C_7H_{17}S\cdot Cl)_2 + PtCl_4$. Krystalle. Schmilzt unter Zers. Die wäßr. Lösung enthält bei 16° 7,27% Salz (STRÖMHOLM, *B.* **33**, 832).

Di-sek.-butyl-sulfid $C_8H_{18}S = S[CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus 2-Jodbutan mittels alkoh. K_2S-Lösung (REYMANN, *B.* 7, 1288). — Kp: 165°. Spez. Gew.: 0,8317 bei 23°.

b) ***Rechtsdrehender sek.-Butylalkohol.*** *B.* Man stellt aus inaktivem sek.-butylschwefelsaurem Barium das Brucinsalz dar; das der rechtsdrehenden Säure krystallisiert aus wäßr. Lösung zuerst aus. Das Brucinsalz wird in das Bariumsalz der d-sek.-Butylschwefelsäure übergeführt und dieses mit 2—3%iger Schwefelsäure gekocht, wobei wohl partielle Racemisierung eintritt (METH, *B.* **40**, 696). — $[\alpha]_D$: +0,32°.

Optisch aktive sek.-Butylschwefelsäure $C_4H_{10}O_4S = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot SO_3H)\cdot CH_3$. *B.* s. oben. — Bariumsalz $Ba(C_4H_9SO_4)_2$. Krystalle mit 1 Mol. H_2O. $[\alpha_D]$: +0,57° (in Wasser; unabhängig von der Konzentration) (METH, *B.* **40**, 696).

3. ***2-Methyl-propanol-(1), α-Oxy-β-methyl-propan, Isopropyl-carbinol, prim.-Isobutylalkohol, Isobutylalkohol*** $C_4H_{10}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot OH$.

V. Im Kartoffelfuselöl (WURTZ, *C. r.* **35**, 310; *A.* **85**, 197), im Runkelrübenfuselöl (WURTZ, *A. ch.* [3] **42**, 129) und im Kornfuselöl (CHAPMAN, M. H. SMITH, *Chem. N.* **19**,

.163). An Angelicasäure und Isobuttersäure gebunden im römischen Kamillenöl (Köbig, *A.* 195, 96).

B. Man lagert unterchlorige Säure an Isobutylen an und behandelt das Reaktionsprod. in wäßr. Lösung mit Natriumamalgam unter zeitweisem Zusatz von HCl (Butlerow, *A.* 144, 24). Bei der Reduktion von Isobutyraldehyd durch Natriumamalgam (Linnemann, Zotta, *A.* 162, 11). Durch Leiten von Isobutyraldehyd in Gegenwart von Wasserstoff über reduziertes Ni bei 135—160° (Sabatier, Senderens, *C. r.* 137, 302). — *Darst.* Über die Gewinnung von Isobutylalkohol aus Fuselöl vgl.: Wurtz, *A.* 93, 107; Chapman, Smith, *B.* 2, 127; Krämer, Pinner, *B.* 2, 403; 3, 77; Schüpphaus, *Am. Soc.* 14, 45.

Flüssig. Schmelzpunkt des glasig erstarrten Isobutylalkohols —108° (Carrara, Coppadoro, *G.* 33 I, 343). Kp: + 108,39° (korr. und reduziert) (Linnemann, *A.* 160, 238); $Kp_{758,6}$: 108,5° (Carrara, Coppadoro, *G.* 33 I, 341); Kp_{760}: 108° (Pierre, Puchot, *A.* 163, 274), 107,53° (Louguinine, *A. ch.* [7] 13, 329), 108,06° (Young, Fortey, *Soc.* 81. 732); $Kp_{738,6}$: 106,6—106,8° (R. Schiff, *A.* 220, 101); $Kp_{9,46}$: 25,4°; $Kp_{26,3}$: 43°; $Kp_{43,46}$: 50,0°; Kp_{760}: 106,4° (Kahlbaum, Siedetemp. und Druck, S. 87). — D^0: 0,817; D^{11}: 0,809; D^{56}: 0,774; D^{100}: 0,732 (Pierre, Puchot); D_4^0: 0,81698; $D_4^{15,35}$: 0,80459 (Young, Fortey); $D^{17,5}$: 0,80457 (Landolt, Jahn, *Ph. Ch.* 10, 317); D^{18}: 0,8003 (Linnemann, *A.* 160, 238); $D_4^{106,6}$: 0,7265 (R. Schiff, *A.* 220, 102). Dichte zwischen 0° und 101,97°: Naccari, Pagliani, *J.* 1882, 63. — Ist mit Wasser nicht in jedem Verhältnis mischbar. 1 Tl. Isobutylalkohol löst bei 15° 0,15 Tle. Wasser und braucht zu seiner Lösung 10 Tle. Wasser (Linnemann, *A.* 160, 238). Wärmetönung beim Mischen mit Wasser: Bose, *C.* 1908 I, 588. Isobutylalkohol bildet mit Wasser ein Gemisch vom konstanten Siedepunkt 90,5° (Pierre, Puchot, *A.* 163, 294). Dichte von Isobutylalkohol-Wasser-Gemischen: Duclaux, *A. ch.* [5] 13, 91; Traube, *B.* 19, 883; Young, Fortey, *Soc.* 81, 732. Brechungsexponenten von Isobutylalkohol-Wasser-Gemischen: Doroschewski, Dworžanczyk, *C.* 1908 II, 1570. Viscosität von Isobutylalkohol-Wasser-Gemischen: Traube, *B.* 19, 883. Löslichkeit von Isobutylalkohol in flüssigem CO_2: Büchner, *Ph. Ch.* 54, 677. Kryoskopisches Verhalten in absol. Schwefelsäure: Oddo, Scandola, *G.* 39 II, 14; in Benzol: Biltz, *Ph. Ch.* 29, 251; in Anilin: Ampola, Rimatori, *G.* 27 I, 49, 59. Molekulare Siedepunktserhöhung des Isobutylalkohols: 20,1 (Beckmann, Fuchs, Gernhardt, *Ph. Ch.* 18, 511). Dissoziationswärmen von NaI, KI, NaCNS, KCNS in Isobutylalkohol: Dutoit, Duperthuis, *C.* 1909 I, 710. Viscositäten und Grenzleitfähigkeiten verd. Lösungen von NaI in Isobutylalkohol: Dutoit, Duperthuis, *C.* 1909 I, 711. Leitfähigkeit von Salzen in Isobutylalkohol: Dutoit, *Z. El. Ch.* 12, 642. — Brechungsvermögen des Isobutylalkohols: $n_\alpha^{17,5}$: 1,3948; $n_D^{17,5}$: 1,3968; $n_\gamma^{17,5}$: 1,4055 (Landolt, Jahn, *Ph. Ch.* 10, 317); $n_D^{12,5}$: 1,39731 (Bödtker, *Bl.* [3] 31, 966). n_α^{20}: 1,39395; n_β^{20}: 1,40069; n_γ^{20}: 1,40447 (Landolt, *Ann. d. Physik* 122, 550). Absorptionsspektrum: Spring, *R.* 16, 1. — Dampftension bei verschiedenen Temperaturen: Konowalow, *Ann. d. Physik* [N. F.] 14, 42; Naccari, Pagliani, *J.* 1882, 63; Richardson, *Soc.* 49, 763. Capillaritätskonstante beim Siedepunkte: R. Schiff, *A.* 223, 70. Oberflächenspannung, Binnendruck: Renard, Guye, *C.* 1907 I, 1478; Walden, *Ph. Ch.* 66, 395. Viscosität: Přibram, Handl, *M.* 2, 670; Gartenmeister, *Ph. Ch.* 6, 529; Thorpe, Rodger, *Transact. Royal Soc. A* 185, 538. — Verdampfungswärme: Louguinine, *A. ch.* [7] 13, 342; Brown, *Soc.* 83, 991. Spezifische Wärme: De Forcrand, *J.* 1885, 208; Louguinine, *A. ch.* [7] 13, 308; Timofejew, *C.* 1905 II, 429. Molekulare Verbrennungswärme für flüssigen Isobutylalkohol bei konstantem Volum: 640,5 Cal., bei konstantem Druck: 641,7 Cal. (Subow, *C.* 1899 I, 586). Molekulare Verbrennungswärme für Isobutylalkoholdampf bei konstantem Druck: 658,49 Cal. (Thomsen, *Ph. Ch.* 52, 343). Kritische Temperatur: Nadeschdin, Ж. [2] 14, 538; Brown, *Soc.* 89, 312. — Elektromagnetische Drehung: Schönrock, *Ph. Ch.* 11, 785. Magnetische Suszeptibilität: Henrich, *C.* 1900 II, 156; Meslin, *C. r.* 140, 237; Pascal, *Bl.* [4] 5, 1118. Dielektrizitätskonstante: Landolt, Jahn, *Ph. Ch.* 10, 317; Drude, *Ph. Ch.* 23, 309; Abegg, Seitz, *Ph. Ch.* 29, 245; Turner, *Ph. Ch.* 35, 428. Elektrische Absorption: Drude, *Ph. Ch.* 23, 308. Elektrocapillare Funktion: Gouy, *A. ch.* [8] 8, 307; 9, 133.

Die Zersetzung des Isobutylalkohols durch Erhitzen in Gegenwart von Kontaktsubstanzen erfolgt in ähnlicher Weise wie beim Äthylalkohol (vgl. S. 300—302) je nach den Bedingungen in verschiedenen Richtungen. Folgende Beobachtungen liegen vor: Isobutylalkohol bleibt beim Durchleiten durch auf 700° erhitzte Glasröhren fast unverändert, zerfällt aber in Gegenwart von Eisen, Zink oder Messing schon bei 650° hauptsächlich unter Bildung von Isobutyraldehyd und Wasserstoff (Ipatjew, *B.* 35, 1052). Liefert auch beim Überleiten über reduziertes Kupfer bei 240° glatt Isobutyraldehyd und Wasserstoff, bei höherer Temp. wird der gebildete Isobutyraldehyd in CO und Propan zersetzt. Bei Verwendung von reduziertem Nickel tritt von 205° an Isobutyraldehyd auf, der aber zum größten Teil zersetzt wird (Sabatier, Senderens, *C. r.* 136, 923). Zerfall in Isobutyraldehyd und Wasserstoff erfolgt auch als Hauptreaktion, wenn Isobutylalkoholdämpfe bei 350°

über Bäckerkohle (braïse de boulanger), die vorher bei Rotglut ausgeglüht worden ist, geleitet wird (LEMOINE, *C. r.* 146, 1364; *Bl.* [4] 3, 939). Beim Durchleiten von Isobutylalkoholdämpfen durch ein mit Graphittiegelmasse oder mit Aluminiumoxyd gefülltes, auf 500° erhitztes Kupfer- oder Glas-Rohr, erfolgt Zersetzung in Isobutylen und Wasser (IPATJEW, *B.* 35, 1060; 36, 1997; vgl. indessen MICHAEL, BRUNEL, *Am.* 41, 143). Die Zersetzung von Isobutylalkoholdampf durch $AlPO_4$ bei 310° führt zu einem Butylen-Gemisch, welches aus 68,5% gem.-Dimethyl-äthylen und 31,5% Äthyläthylen besteht (SENDERENS, *C. r.* 144, 1110; *Bl.* [4] 1, 692). Beim Leiten von Isobutylalkohol-Dämpfen über erhitztes $ZnCl_2$ erfolgt teils Wasserstoff-Abspaltung (Bildung von Isobutyraldehyd), teils Wasser-Abspaltung; die Wasserabspaltung verläuft hierbei teils normal unter Bildung von gem.-Dimethyl-äthylen, teils aber unter Bildung von Methyl-trimethylen, das sich dann durch „Kontaktisomeration" zu symm.-Dimethyl-äthylen und zu Äthyl-äthylen aufspaltet (IP., *B.* 35, 1062; 36, 2011). Das beim Überleiten der Dämpfe von Isobutylalkohol über auf 500° erhitzte Porzellanerde entstehende Gemisch von Kohlenwasserstoffen besteht zu $^5/_6$ aus gem.-Dimethyl-äthylen und zu $^1/_6$ aus Äthyl-äthylen und symm.-Dimethyl-äthylen (IP., *B.* 36, 2012). Zersetzung beim Überleiten der Dämpfe über verschiedene Metalle und Metalloxyde: IP., *C.* 1908 II, 1099. Pyrochemische Zersetzung in Gegenwart von Calciumcarbid: LEFEBVRE, *C. r.* 132, 1221. — Entflammungstemperatur: RAIKOW, *Ch. Z.* 26, 437. Isobutylalkohol liefert beim Überleiten seiner mit Luft gemengten Dämpfe über glühendes Platin Isobutyraldehyd, Isobuttersäure, Formaldehyd, Wasser, Äthylen, Propylen, gem.-Dimethyläthylen und ein Acetal (?) (v. STEPSKI, *M.* 23, 797). Oxydation durch Luftsauerstoff in Gegenwart von Kupfer als Kontaktsubstanz: E. ORLOW, *C.* 1908 II, 581. Bei der Oxydation des Isobutylalkohols mit Chromsäure entstehen Isobuttersäure, Essigsäure, Kohlensäure, Isobutyraldehyd, Aceton und Isobuttersäure-isobutylester (KRÄMER, *B.* 7, 252; SCHMIDT, *B.* 7, 1361). Läßt sich durch Oxydation mit alkalischer $KMnO_4$-Lösung in Isobuttersäure überführen (FOURNIER, *C. r.* 144, 332; *Bl.* [4] 5, 920). — Beim Einleiten von Chlor in erhitzten Isobutylalkohol entstehen: α-Chlorisobuttersäure-isobutylester, α.β-Dichlorisobuttersäure-isobutylester, Monochlor- und Dichlor-isobutyraldehyd, CO, CO_2, CH_3Cl, Isobuttersäure, Oxyisobuttersäure, Methacrylsäure usw. (BROCHET, *A. ch.* [7] 10, 368). Bei anhaltendem Chlorieren von wäßrigem Isobutylalkohol entstehen α-Chlorisobuttersäure-isobutylester und Isobuttersäure (BR., *A. ch.* [7] 10, 363). Beim Einleiten von Chlor in wasserfreien Isobutylalkohol am Lichte und in der Kälte entsteht $(CH_3)_2CCl\cdot CHCl\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (BR., *A. ch.* [7] 10, 348). Einw. von Brom auf Isobutylalkohol: ÉTARD, *C. r.* 114, 754; vgl. indessen FRANKE, *M.* 21, 212. Bei der Einw. von Jod auf Natriumisobutylat in Isobutylalkohol entsteht die Verbindung $(CH_3)_2C(O\cdot C_4H_9)\cdot CH(OH)\cdot O\cdot C_4H_9$ neben Isobuttersäure, einer Verbindung $C_8H_{14}O_2$ und anderen Produkten (GORBOW, KESSLER, Ж. 19, 456; *J. pr.* [2] 41, 257). — Isobutylalkohol liefert beim Sättigen mit HCl-Gas und Erhitzen des Reaktionsprod. unter Druck als Hauptprod. Isobutylchlorid neben etwas tert.-Butylchlorid (BODDTKER, *Bl.* [3] 31, 966). Zersetzt sich bei mehrtägigem Stehen mit absol. Schwefelsäure unter Bildung von öligen Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe und von pechartigen Oxydationsprodukten (ODDO, SCANDOLA, *G.* 39 II, 47). Liefert beim Erhitzen mit wasserfreiem Kupfersulfat auf 200° Diisobutyläther, mit Eisenchlorid hauptsächlich Diisobutylen (ODDO, *G.* 31 I, 325). — Über das Verhalten von Natriumisobutylat zu Methylendijodid und zu Jodoform s. bei diesen Verbindungen S. 72 und S. 74. Isobutylalkohol liefert beim Erhitzen mit Benzol in rauchender Schwefelsäure durch Umlagerung tert.-Butylbenzol und p-Di-tert.-butylbenzol (BODDTKER, *Bl.* [3] 31, 969). — Geschwindigkeit der Veresterung von Isobutylalkohol mit Trichloressigsäure: MICHAEL, WOLGAST, *B.* 42, 3162. Bindung von CO_2 durch Isobutylalkohol in Gegenwart von $Ca(OH)_2$: SIEGFRIED, HOWWJANZ, *H.* 59, 384.

Verbindungen des Isobutylalkohols mit Metallsalzen. $MgBr_2+6C_4H_{10}O$. *B.* Durch Auflösen des Ätherates $MgBr_2+2(C_2H_5)_2O$ in Isobutylalkohol (MENSCHUTKIN, *C.* 1906 I, 334, 742; *Z. a. Ch.* 52, 11). Farblose hygroskopische Krystalle. F: 80°. Sehr leicht löslich in Wasser. Löslichkeit in Isobutylalkohol: M., *C.* 1906 I, 334, 742; *Z. a. Ch.* 52, 13. — $MgI_2+6C_4H_{10}O$. Zerfließliche Masse. F: 95—100° (M., *C.* 1906 I, 335, 742; *Z. a. Ch.* 52, 15). — $CaCl_2+3C_4H_{10}O$. Prismen oder Blättchen (HEINDL, *M.* 2, 208). Schmilzt bei ca. 105° (M., *C.* 1906 II, 1715; 1907 I, 329; *Z. a. Ch.* 52, 23). — $AlCl_3+2C_4H_{10}O$. *B.* Aus 10 g Isobutylalkohol in 25 ccm CS_2 mittels 7—8 g $AlCl_3$ (PERRIER, POUGET, *Bl.* [3] 25, 554). Krystalle. Zersetzt sich an feuchter Luft. — $AlCl_3+3C_4H_{10}O$. *B.* Aus Aluminium-triisobutylat $Al(O\cdot C_4H_9)_3$ in CCl_4 mittels HCl unter Kühlung (TISCHTSCHENKO, *C.* 1900 I, 585). Hygroskopische Nadeln.

Metallderivate des Isobutylalkohols. Natriumisobutylat $Na\cdot O\cdot C_4H_9$. *B.* Man löst Natrium in Isobutylalkohol und erhitzt die Lösung im Wasserstoffstrome auf 200° (DE FORCRAND, *A. ch.* [6] 11, 459; vgl. BISCHOFF, *B.* 32, 1943). Sehr zerfließliche Krystalle. — $Na\cdot O\cdot C_4H_9+3C_4H_{10}O$. *B.* Man löst in Isobutylalkohol unter schließlichem

Erwärmen auf 150° soviel Natrium, als der Alkohol aufnehmen kann, und läßt dann erkalten (DE FORCRAND, *A. ch.* [6] 11, 460). Blättchen; bräunt sich an der Luft und verliert etwas Isobutylalkohol. — Verbindung. $NaOH + 6C_4H_{10}O$. *B.* Man löst Natriumhydroxyd in Isobutylalkohol und konzentriert die Lösung im Vakuum über konz. Schwefelsäure (GÖTTING, *B.* 23, 2246). Nadeln; verliert beim Stehen im Vakuum über konz. Schwefelsäure allmählich 5 Mol. Isobutylalkohol. — Kaliumisobutylat $K \cdot O \cdot C_4H_9$. *B.* Man löst Kalium in Isobutylalkohol, destilliert den überschüssigen Isobutylalkohol ab und erhitzt schließlich auf 220—230° (DE FORCRAND, *A. ch.* [6] 11, 465). Zersetzt sich an der Luft sofort unter Bildung von Dämpfen und unter Schwarzfärbung. — Zinkisobutylat $Zn(O \cdot C_4H_9)_2$. *B.* Bei der Einw. von (10 g) Zinkdimethyl auf (40 g) Isobutylalkohol im Stickstoffstrom neben Methan (TOLKATSCHEW, *C.* 1901 II, 1201). Weißes, in Äther, Chloroform, Benzol unlösliches Prod. — Aluminiumisobutylat $Al(O \cdot C_4H_9)_3$. *B.* Beim Erhitzen von Isobutylalkohol mit Aluminium in Gegenwart von Jod (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 39, 6). Durch Erhitzen von amalgamiertem Aluminium mit Isobutylalkohol (TISCHTSCHENKO, *C.* 1900 I, 10). Krystalle. F: 212—214° bei raschem Erhitzen. Kp_{30}: 249—254°. D_0^0: 0,9695. D_0^{20}: 0,9671 (flüssig). Leicht löslich in Isobutylalkohol, Äther, Benzol. n^{23}: 1,44428. Beim Erhitzen entstehen Al_2O_3, Isobutylalkohol, Diisobutyläther und aldehydartige Verbindungen, ferner ungesättigte Kohlenwasserstoffe, geringe Mengen gesättigter Kohlenwasserstoffe und etwas Wasserstoff (TI., *C.* 1900 I, 585). — Verbindung $Cl_2Al \cdot O \cdot C_4H_9$. *B.* Aus 10 g Isobutylalkohol in 25 ccm CS_2 mittels 18 g $AlCl_3$ (PERRIER, POUGET, *Bl.* [3] 25, 555). Farblose große Krystalle oder feine Nadeln; zersetzt sich an feuchter Luft.

Methyl-isobutyl-äther $C_5H_{12}O = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Flüssig. Kp: 59° bei 741 mm (GORBOW, KESSLER, Ж. 19, 439).

Äthyl-isobutyl-äther $C_6H_{14}O = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Äthyljodid und Kaliumisobutylat (WURTZ, *A.* 93, 118). Durch Einw. von konz. alkoh. Kali auf prim.-Isobutylbromid (IPATJEW, OGONOWSKY, *B.* 36, 1989). — Kp: 78—80°; spez. Gew.: 0,7507 (WURTZ).

n-Butyl-isobutyl-äther $C_8H_{18}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Flüssig. Kp: 131,5—132° (REBOUL, *Bl.* [3] 2, 25). $D^{15,5}$: 0,763 (REBOUL). Wird von HI-Gas in Butyljodid und Isobutylalkohol zerlegt (LIPPERT, *A.* 276, 186).

Sek.-Butyl-isobutyl-äther $C_8H_{18}O = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Kp: 121° bis 122°; spez. Gew.: 0,7652 bei 15° (REBOUL, *Bl.* [3] 2, 26). Wird von HI-Gas in sek.-Butyljodid und Isobutylalkohol zerlegt (LIPPERT, *A.* 276, 189).

Diisobutyläther $C_8H_{18}O = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2O$. *B.* Aus Isobutyljodid und Kaliumisobutylat (WURTZ, *A. ch.* [3] 42, 153). — Kp: 122—122,5°; spez. Gew.: 0,7616 bei 15° (REBOUL, *Bl.* [3] 2, 26).

Monoisobutylester der Schwefelsäure, Isobutylschwefelsäure $C_4H_{10}O_4S = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_3H$. *B.* Aus Isobutylalkohol und H_2SO_4 (WURTZ, *A.* 85, 198). — Elektrisches Leitungsvermögen der Säure und ihres Natriumsalzes: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 76, 81. — $NH_4 \cdot C_4H_9O_4S$. Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 215° (KRAFFT, BOURGEOIS, *B.* 25, 475). — $K \cdot C_4H_9O_4S$. Glänzende Blättchen (aus absol. Alkohol) (WURTZ, *A.* 93, 123). Gibt beim Erhitzen auf 295—330° neben SO_2 und Isobutylalkohol Isobutylen (NEF, *A.* 318, 49). Liefert beim Erhitzen mit absol. alkoh. Kali auf 110—130° hauptsächlich (aber nicht quantitativ) Äthyl-isobutyl-äther, aber kein Isobutylen (NEF, *A.* 318, 11). — $Ca(C_4H_9O_4S)_2$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser (WURTZ, *A.* 93, 123). — $Ba(C_4H_9O_4S)_2 + 2H_2O$. Blätter (W., *A.* 93, 122). Spez. Gew.: 1,778 bei 21,2° (CLARKE, *B.* 11, 1506). Liefert bei der Zersetzung durch Erhitzen auf 130° zu $^2/_3$ Isobutylen und zu $^1/_3$ Pseudobutylen (BIRON, *C.* 1898 I, 885).

Äthyl-isobutyl-sulfat $C_6H_{14}O_4S = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chlorsulfonsäureäthylester und Natriumisobutylat unter Kühlung (BUSHONG, *Am.* 30, 220). — Farbloses Öl von alraunwurzelartigem Geruch. Kp_{13}: 108°. D^{23}: 1,098. Unlöslich in Wasser.

Diisobutylester der Schwefelsäure, Diisobutylsulfat $C_8H_{18}O_4S = SO_2[O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Bei der Absorption von Isobutylen durch H_2SO_4 (BERTHELOT, *A. ch.* [7] 4, 105). Aus Natriumisobutylat und SO_2Cl_2 (BUSHONG, *Am.* 30, 222). — Kp_{19}: 133—134° (B.). D^{23}: 1,042 (B.). n_D: 1,415 (B.).

Isobutylschwefelsäurechlorid $C_4H_9O_3ClS = C_4H_9 \cdot O \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus Isobutylalkohol und SO_2Cl_2 (BEHREND, *J. pr.* [2] 15, 34). — Flüssig.

Isobutylthioschwefelsäure, isobutylunterschweflige Säure $C_4H_{10}O_3S_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot S_2O_3H$. — $Na \cdot C_4H_9O_3S_2 + H_2O$ (SPRING, LEGROS, *B.* 15, 1938).

Isobutylester der salpetrigen Säure, Isobutylnitrit $C_4H_9O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO$. Kp: 67° (CHAPMAN, SMITH, *Z.* 1869, 433), 67—68° (PERKIN, *Soc.* 55, 686), 66° bis 67° (BERTONI, TROFFI, *J.* 1883, 853); Kp_{760}: 67° (korr.) (DUNSTAN, WOOLLEY, *J.* 1888, 1411). D^0: 0,89445; D^{16}: 0,8771; D^{50}: 0,82568 (CHAPMAN, SMITH); D^4_4: 0,8878; D^{10}_{10}: 0,8806; D^{15}_{15}: 0,8752; D^{20}_{20}: 0,8702; D^{25}_{25}: 0,8652 (PERKIN); D^{15}: 0,876 (DUNSTAN, WOOLLEY); $D^{22,1}_4$: 0,8699 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 214). $n^{22,1}_\alpha$: 1,36932; $n^{22,1}_D$: 1,37151; $n^{21,5}_\gamma$: 1,38196 (BRÜHL). Viscosität: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 658. — Einw. von alkoh. Chlorwasserstoffsäure: KISSEL, *C.* 1900 II, 722.

Isobutylester der Salpetersäure, Isobutylnitrat $C_4H_9O_3N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO_2$. Kp: 123° (CHAPMAN, SMITH, *Z.* 1869, 433; vgl. auch WURTZ, *A.* 93, 120). D^0: 1,0384; D^{16}: 1,020 (CHAPMAN, SMITH); D^4_4: 1,0334; D^{10}_{10}: 1,0264; D^{15}_{15}: 1,0215; D^{20}_{20}: 1,0168; D^{25}_{25}: 1,0124 (PERKIN, *Soc.* 55, 684); $D^{20}_{4\,(vac)}$: 1,0152 (LÖWENHERZ, *B.* 23, 2181); $D^{22,3}_4$: 1,0112 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 214). n^{20}_D: 1,4028 (LÖWENHERZ). $n^{22,3}_\alpha$: 1,39904; $n^{22,3}_D$: 1,40130; $n^{22,3}_\gamma$: 1,41171 (BRÜHL). Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 55, 684. Dielektrizitätskonstante: SCHLUNDT, *C.* 1902 I, 3. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* 24 II, 166. — Über die Verseifung durch Alkali vgl.: KLASON, CARLSON, *B.* 40, 4183; CARLSON, *B.* 40, 4191; *C.* 1908 I, 934.

Isobutylphosphorigsäurechlorid $C_4H_9OCl_2P = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot PCl_2$. Kp: 154° bis 156°; spez. Gew.: 1,191 bei 0° (MENSCHUTKIN, *A.* 139, 347).

Monoisobutylester der Unterphosphorsäure $C_4H_{12}O_6P_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot P_2H_3O_5$. —. $Ba \cdot C_4H_{10}P_2O_6 + 5H_2O$. Nadeln (SÄNGER, *A.* 232, 14).

Tetraisobutylester der Unterphosphorsäure $C_{16}H_{36}O_6P_2 = P_2O_2(O \cdot C_4H_9)_4$. Dickes Öl. Spez. Gew.: 1,125 bei 15° (SÄNGER, *A.* 232, 12).

Monoisobutylester der Phosphorsäure $C_4H_{11}O_4P = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot PO_3H_2$. Elektrische Leitfähigkeit der freien Säure: CARRÉ, *C. r.* 141, 765; *Bl.* [3] 33, 1315. — $Ba \cdot C_4H_9O_4P + 2H_2O$. Krystalle. 100 g Wasser lösen bei 24,5° 5,65 Tle. und bei 85° 2,57 Tle. des wasserfreien Salzes (CAVALIER, PROST, *Bl.* [3] 23, 680).

Triisobutylester der Phosphorsäure, Triisobutylphosphat $C_{12}H_{27}O_4P = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O]_3PO$. *B.* Aus PCl_3 und Natriumisobutylat; man reinigt die Verbindung durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck (ARBUSOW, *B.* 38, 1172; *C.* 1906 II, 749; vgl. JÄHNE, *A.* 256, 283). — Kp_{8-10}: 135—136° (A.). D^0_0: 0,9698 (A.).

Isobutylthiophosphorsäuredichlorid $C_4H_9OCl_2SP = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot OPSCl_2$. *B.* Aus Isobutylalkohol und $PSCl_3$ (PISTSCHIMUKA, *B.* 41, 3854). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{30}: 91°. D^0_0: 1,2724.

Triisobutylester der arsenigen Säure, Triisobutylarsenit $C_{12}H_{27}O_3As = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O]_3As$. *B.* Durch Erhitzen von As_2O_3 mit Isobutylalkohol, wobei das entstehende Wasser in dem Maße seiner Bildung durch fraktionierte Destillation entfernt wird (AUGER, *C. r.* 143, 909). Man kocht Isobutylalkohol unter Rückfluß mit As_2O_3 in einem Kolben, auf den ein mit wasserfreiem $CuSO_4$ beschickter SOXLETHscher Extraktionsapparat zur Bindung des entstandenen Wassers gesetzt ist (LANG, MAC KEY, GORTNER, *Soc.* 93, 1367). — Tiefgelbe Flüssigkeit. Kp: 242° (A.); Kp_{30}: 157° (L., M., G.). D: 1,069 (L., M., G.). — Zersetzt sich unter 760 mm bei 242° (L., M., G.). Wird durch Wasser schnell gespalten (L., M., G.).

Triisobutylester der antimonigen Säure $C_{12}H_{27}O_3Sb = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O]_3Sb$. *B.* Man kocht Isobutylalkohol mit Sb_2O_3 unter Rückfluß in einem Kolben, der einen mit wasserfreiem $CuSO_4$ gefüllten SOXLETHschen Extraktionsapparat zur Bindung des entstandenen Wassers trägt (MAC KEY, *Soc.* 95, 606). — Gelbe Flüssigkeit. Kp_{30}: 144°. D: 1,058. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol. — Zersetzt sich bei 250°. Wird durch Wasser sofort gespalten.

Triisobutyloxy-silican, Triisobutyloxy-monosilan, Silicoorthoameisensäuretriisobutylester $C_{12}H_{28}O_3Si = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O]_3SiH$. *B.* Aus $SiHCl_3$ und Isobutylalkohol (TAURKE, *B.* 38, 1662). — Kp: 240—242°.

Tetraisobutylester der Orthokieselsäure, Tetraisobutylorthosilicat $C_{16}H_{36}O_4Si = Si(O \cdot C_4H_9)_4$. Kp: 256—260°; spez. Gew.: 0,953 bei 15° (CAHOURS, *J.* 1874, 349).

Chlor-methoxy-äthoxy-isobutyloxy-silican, Chlor-methoxy-äthoxy-isobutyloxy-monosilan $C_7H_{17}O_3ClSi = SiCl(O \cdot CH_3)(O \cdot C_2H_5)(O \cdot C_4H_9)$. *B.* Aus Dichlor-methoxy-äthoxy-silican mit Isobutylalkohol in äther. Lösung (KIPPING, LLOYD, *Soc.* 79, 458). — Öl. Kp: 159—160°. Wird durch Wasser zersetzt.

Triisobutylester der Borsäure, Triisobutylborat $C_{12}H_{27}O_3B = B(O \cdot C_4H_9)_3$. *B.* Aus Isobutylalkohol und B_2O_3 bei 160—170° (COUNCLER, *J. pr.* [2] 18, 382). — Kp: 212° (C.). D^{17}_4: 0,85637 (GHIRA, *G.* 23 I, 456); D^0_4: 0,86437 (G., *G.* 23 II, 9). n_D: 1,40641 (G., *G.* 23 I, 456). — Wird von NH_3 nicht angegriffen, auch nicht von Anilin bei 200° (C.). P_2S_5

wirkt beim Erwärmen sehr heftig ein und liefert ein nicht flüchtiges Öl $(C_4H_9S)_3B$ (?), das mit Wasser in Borsäure und Isobutylmercaptan zerfällt (C.). Gibt mit Phenylmagnesiumbromid in Äther Phenylborsäurediisobutylester $C_6H_5\cdot B(O\cdot C_4H_9)_2$ (KHOTINSKY, MELAMED, *B.* **42**, 3092).

2-Chlor-2-methyl-propanol-(1), β-Chlor-isobutylalkohol, „β-Isobutylenchlorhydrin" $C_4H_9OCl = (CH_3)_2CCl\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Isobutylenoxyd $(CH_3)_2C\cdot O\cdot CH_2$ und HCl (HENRY, *C. r.* **142**, 495), neben der isomeren Verbindung $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2Cl$ (MICHAEL, LEIGHTON, *B.* **39**, 2789; vgl. KRASSUSKY, *J. pr.* [2] **75**, 240; *C.* **1907** II, 1319). — Farblose, etwas dickliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Erstarrt in einer Kältemischung aus CO_2 und Äther nicht. Siedet bei 132—133° unter geringem HCl-Verlust (H., *C. r.* **142**, 495). Löslich in kalter rauchender Chlorwasserstoffsäure (H., *C. r.* **142**, 496). — Wird durch rauchende Chlorwasserstoffsäure bei 60° nur in geringem Maße in den Äther $(CH_3)_2CCl\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CCl(CH_3)_2$ verwandelt, durch ein Gemisch aus 2 Vol. H_2SO_4 und 1 Vol. konz. Salpetersäure in den Salpetersäureester $(CH_3)_2CCl\cdot CH_2\cdot O\cdot NO_2$ übergeführt (H., *C. r.* **142**, 496). Geht durch Einw. von $NaNO_2$ in Gegenwart von verd. Schwefelsäure in seinen Salpetrigsäureester $(CH_3)_2CCl\cdot CH_2\cdot O\cdot NO$ über (H., *C. r.* **142**, 496). Wird durch Wasser, Na_2CO_3 oder Kaliumacetat leicht in Isobutyraldehyd verwandelt (M., L., *B.* **39**, 2789).

β-Chlor-isobutyl-nitrit $C_4H_8O_2NCl = (CH_3)_2CCl\cdot CH_2\cdot O\cdot NO$. *B.* Aus β-Chlorisobutylalkohol und $NaNO_2$ in Gegenwart von verd. Schwefelsäure (HENRY, *C. r.* **142**, 496). — Nicht destillierbar.

β-Chlor-isobutyl-nitrat $C_4H_8O_3NCl = (CH_3)_2CCl\cdot CH_2\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Aus β-Chlorisobutylalkohol und einem Gemisch von 2 Vol. H_2SO_4 und 1 Vol. konz. Salpetersäure (HENRY, *C. r.* **142**, 496). — Öl.

2.3-Dibrom-2-methyl-propanol-(1), β.γ-Dibrom-isobutylalkohol $C_4H_8OBr_2 = CH_2\cdot CBr(CH_2Br)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Anlagerung von Brom an Isopropenylcarbinol (POGORSHELSKI, *C.* **1905** I, 668). — Kp_{12}: 100°. D_4^0: 1,9685.

Äthyl-[β.γ-dibrom-isobutyl]-äther $C_6H_{12}OBr_2 = CH_2\cdot CBr(CH_2Br)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf den Äthyläther des Isopropenylcarbinols in äther. Lösung (POGORSHELSKI, *C.* **1905** I, 668). — Kp_{14}: 89—90°. D_4^0: 1,6492. — Entwickelt Bromwasserstoff beim Stehen.

2-Nitro-2-methyl-propanol-(1), β-Nitroisobutylalkohol $C_4H_9O_3N = (CH_3)_2C(NO_2)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Formaldehyd, 2-Nitropropan und wenig $KHCO_3$ (HENRY, *Bl.* [3] **13**, 1002). — Nadeln oder Tafeln (aus Holzgeist). F: 82°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger in Wasser.

2-Methyl-propanthiol-(1), Isobutyl-mercaptan $C_4H_{10}S = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot SH$. Kp: 88°. Spez. Gew.: 0,848 bei 11,5° (HUMANN, *A.* **95**, 256); spez. Gew.: 0,83573 bei 20°/4° (NASINI, *B.* **15**, 2882). n_α: 1,43575; n_D: 1,43859; n_γ: 1,4511 (NASINI).

Äthyl-isobutyl-sulfid $C_6H_{14}S = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylmercaptannatrium und Isobutylbromid bei 105° oder weniger rein aus Isobutylmercaptankalium und Äthylbromid in alkoh. Lösung bei 100° (STRÖMHOLM, *B.* **33**, 831). Aus 3 Mol. Isobutylmagnesiumchlorid und 1 Mol. Diäthyldisulfid in Äther, neben Äthylmercaptan (WUYTS, *Bl.* [3] **35**, 168). — Flüssigkeit von kräftigem, nicht unangenehmem Geruch. Kp: 129—132° (S.), 132—134° (korr.) (W.). D_4^{15}: 0,8337 (W.). n_D^{15}: 1,44677 (W.).

Methyl-äthyl-isobutyl-sulfoniumhydroxyd, Methyl-äthyl-isobutylsulfinhydroxyd $C_7H_{18}OS = (CH_3)(C_2H_5)(C_4H_9)S\cdot OH$. — Salze: $C_7H_{17}S\cdot Cl + HgCl_2$. F: 50—51° (STRÖMHOLM, *B.* **31**, 2286). — $C_7H_{17}S\cdot Cl + 3HgCl_2$. Nadeln. F: 77° (ST.). — $C_7H_{17}S\cdot Cl + 6HgCl_2$. F: 147° (ST.). — $(C_7H_{17}S\cdot Cl)_2 + PtCl_4$. Rotbraune monokline (AMINOFF, *Z. Kr.* **42**, 380) Tafeln (ST., *B.* **33**, 831). Die wäßr. Lösung enthält bei 17° 1,97% Salz (ST.).

Methyl-(n-)propyl-isobutyl-sulfoniumhydroxyd $C_8H_{20}OS = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot S(CH_3)(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot OH$. — Salze: $C_8H_{19}S\cdot Cl + 6HgCl_2$. F: ca. 118° (STRÖMHOLM, *J. pr.* [2] **66**, 461). — $(C_8H_{19}S\cdot Cl)_2 + PtCl_4$. Monokline (AMINOFF, *Z. Kr.* **42**, 381) Prismen (ST., *B.* **33**, 834). Die wäßr. Lösung enthält bei 16° 1,30% Salz (ST.).

Methyl-isopropyl-isobutyl-sulfoniumhydroxyd $C_8H_{20}OS = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot S(CH_3)[CH(CH_3)_2]\cdot OH$. — Salze: $C_8H_{19}S\cdot Cl + 6HgCl_2$. Vgl. darüber: STRÖMHOLM, *J. pr.* [2] **66**, 462. — $(C_8H_{19}S\cdot Cl)_2 + PtCl_4$. Monokline (AMINOFF, *Z. Kr.* **42**, 382) Krystalle (STRÖMHOLM, *B.* **33**, 834). Die wäßr. Lösung enthält bei 16° 2% des Salzes (ST.).

Diisobutylsulfid $C_8H_{18}S = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2S$. *B.* Durch Erhitzen von Isobutyljodid und K_2S in Alkohol (GRABOWSKY, SAIZEW, *A.* 171, 254). Durch Erhitzen von isobutylschwefelsaurem Kalium mit K_2S (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 445). — Flüssig. Kp_{747}: 172° bis 173° (G., S.); Kp_{753}: 170,5°; D^{10}: 0,8363 (B.).

$[(C_4H_9)_2S]_2 + PdCl_2$. Gelbrote rhombische Tafeln. F: 95° (ABDELL, *Z. a. Ch.* 14, 143). — $[(C_4H_9)_2S]_2 + PdBr_2$. F: 140° (A.). — $[(C_4H_9)_2S]_2 + PdI_2$. Braunviolett. F: 145° (A.). — $[(C_4H_9)_2S]_2 + Pd(NO_2)_2$. F: 155° (A.). — $[(C_4H_9)_2S]_2 + PtCl_2$. Von dieser Zusammensetzung existieren zwei isomere Verbindungen (LÖNDAHL, *J. pr.* [2] 38, 516): *α*-Verbindung. Vierseitige rhombische Tafeln. F: 83°. — *β*-Verbindung. Grünlichgelbe monokline Tafeln. F: 139°. Schwerer löslich in Alkohol und Äther als die *α*-Verbindung. — $[(C_4H_9)_2S]_2 + PtBr_2$. Sechsseitige Tafeln. F: 143—144° (L.). — $[(C_4H_9)_2S]_2 + PtI_2$. Rote rhombische Tafeln. F: 187° (L.). — $[(C_4H_9)_2S]_2 + PtSO_4 + 2H_2O$. Farblose Prismen mit schief abgestumpften Enden (L.). — $[(C_4H_9)_2S]_2 + PtCrO_4$. Rote Prismen. F: 154°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform (L.). — $[(C_4H_9)_2S]_2 + Pt(NO_2)_2$. Von dieser Zusammensetzung existieren zwei isomere Verbindungen (L.): *α*-Verbindung. Vierseitige Tafeln. F: 183° (Zers.). — *β*-Verbindung. Rhombische Tafeln. F: 195° (Zers.). — $[(C_4H_9)_2S]_2 + PtCl \cdot NO_2$. Schiefe vierseitige Tafeln. Leicht löslich in Chloroform, Äther (L.). — $[(C_4H_9)_2S]_2 + Pt(NO_2)_4$. Rhombische (WEIBULL) Prismen. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, schwer in Äther, unlöslich in Wasser (L.). — $[(C_4H_9)_2S]_2 + PtCl_4$. Gelbe monokline Tafeln. F: 162° (L.). — $[(C_4H_9)_2S]_2 + PtCl_2Br_2$. Von dieser Zusammensetzung sind zwei isomere Verbindungen bekannt (L.): a) Rotgelbe monokline Prismen. F: 170°. — b) Hellerfarbige monokline Prismen. F: 164°. — $[(C_4H_9)_2S]_2 + PtBr_4$. Rubinrote monokline Prismen oder Tafeln. F: 184° (L.). — $[(C_4H_9)_2S]_2 + PtCl_2I_2 + I_2$. Dunkle schief abgestumpfte Prismen. Verliert leicht Jod (L.). — $[(C_4H_9)_2S]_2 + PtI_4 + I_2$. Dunkle Prismen. Verliert leicht Jod (L.). — $[(C_4H_9)_2S]_4 + Pt_2Cl_4I_2$. Rotgelbe sechsseitige Tafeln (L.).

Diisobutyl-sulfoxyd $C_8H_{18}OS = (C_4H_9)_2SO$. *B.* Durch Oxydation des Diisobutylsulfids mit gekühlter Salpetersäure (D: 1,4) (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 446). — Krystalle. F: 68,5°. In warmem Wasser schwerer löslich als in kaltem. — $(C_4H_9)_2SO + HNO_3$. Sirup.

Diisobutyl-sulfon $C_8H_{18}O_2S = (C_4H_9)_2SO_2$. *B.* Aus dem Diisobutylsulfoxyd in Wasser mittels $KMnO_4$ (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 448). — Dickes Öl. Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und schmilzt dann bei +17°. Siedet unzersetzt bei 265°. Spez. Gew.: 1,0056 bei 18°. Sehr beständig.

Methyl-diisobutyl-sulfoniumhydroxyd, Methyl-diisobutyl-sulfinhydroxyd $C_9H_{22}OS = (CH_3)(C_4H_9)_2S \cdot OH$. — $C_9H_{21}S \cdot Cl + 2HgCl_2$. Nadeln. F: 103°. Schwer löslich (STRÖMHOLM, *B.* 31, 2297). — $C_9H_{21}S \cdot Cl + 4HgCl_2$ (ST., *J. pr.* [2] 66, 463). — $C_9H_{21}S \cdot Cl + 6HgCl_2$. Schmilzt teilweise bei 127° (ST., *B.* 31, 2287). — $(C_9H_{21}S \cdot Cl)_2 + PtCl_4 + H_2O$. Gelbe Blättchen. Die wäßr. Lösung enthält bei 16° 0,97% des wasserfreien Salzes (ST., *B.* 33, 834).

Diisobutyl-disulfid $C_8H_{18}S_2 = C_4H_9 \cdot S \cdot S \cdot C_4H_9$. Kp: 220° (SPRING, LEGROS, *B.* 15, 1940).

Unterschwefligsäure-Isobutylester $C_4H_{10}O_3S_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot S_2O_3H$ s. S. 376.

4. ***2-Methyl-propanol-(2), β-Oxy-β-methyl-propan, Trimethylcarbinol, tert.-Isobutylalkohol, tert.-Butylalkohol*** $C_4H_{10}O = (CH_3)_3C \cdot OH$. *B.* Man trägt feste Kohlensäure (1 Mol.-Gew.) in eine äther. Lösung von Methylmagnesiumjodid (3 Mol.-Gew.) ein und zersetzt das Reaktionsprod. mit Wasser (FERRARIO, FAGETTI, *G.* 38 II, 632). Man läßt $COCl_2$ auf Zinkdimethyl einwirken und zerlegt das Reaktionsprod. mit Wasser (BUTLEROW, *J.* 1863, 475; 1864, 496). Man setzt 1 Mol.-Gew. Acetylchlorid und 2 Mol.-Gew. Zinkdimethyl bei 0° um und zerlegt das Reaktionsprod. mit Wasser (BUTLEROW, *J.* 1864, 496; *A.* 144, 1). Aus Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid durch Einw. von Methylmagnesiumjodid und darauffolgende Zersetzung mit Wasser (TISSIER, GRIGNARD, *C. r.* 132, 684). Aus Isobutyljodid in Eisessig mit Silberoxyd, neben C_4H_8, Essigsäure-tert.-butylester (LINNEMANN, *A.* 162, 15) und Isobutylalkohol (BUTLEROW, *A.* 168, 143). Isobutylalkohol, mit überschüssiger Salzsäure erhitzt, gibt ein Gemenge von Isobutylchlorid und tert.-Butylchlorid; wird das Gemisch der Chloride mit dem sechsfachen Volumen Wasser auf 100° erhitzt, so setzt sich nur das tertiäre Butylchlorid in HCl und Trimethylcarbinol um (FREUND, *J. pr.* [2] 12, 25, 37). Durch zweitägiges Stehen von 20 g tert.-Butyljodid mit 50 g Wasser bei gewöhnlicher Temp. (DOBBIN, *Soc.* 37, 238). Man schließt flüssiges Isobutylen mit dem doppelten Volumen eines Gemenges gleicher Teile Wasser und Schwefelsäure in Röhren ein, läßt bei gewöhnlicher Temp. liegen und destilliert nach vollendeter Lösung die vorher mit Natron neutralisierte Flüssigkeit; aus dem Destillat fällt man den Alkohol durch K_2CO_3 (BUTLEROW, *A.* 180, 246; vgl. *A.* 144, 22; *Z.* 1870, 237). Man

leitet bei gewöhnlicher Temperatur Isobutylen durch eine Lösung von Jod in Jodkalium; als Nebenprod. entsteht α-Isobutylenoxyd (Pogorshelski, *C.* 1906 I, 331). Beim Erhitzen von α.α.α-Trichlor-tert.-butylalkohol mit Zn und Salzsäure auf 100° (Willgerodt, Dürr, *J. pr.* [2] 39, 287). Beim Behandeln von Isobutylamin mit salpetriger Säure neben Isobutylalkohol (Linnemann, *A.* 162, 12; Henry, *C. r.* 145, 899).

Darst. Man setzt Methylmagnesiumjodid in äther. Lösung mit Aceton (Grignard, *C.* 1901 II, 623; *A. ch.* [7] 24, 469) oder mit Methylacetat (Grignard, *C. r.* 132, 338; *A. ch.* [7] 24, 475) um und zerlegt das Reaktionsprod. mit Wasser. — Man gibt eine äther. Methylmagnesiumjodid-Lösung zu gepulvertem Kaliumacetat, das in Äther suspendiert ist, und zersetzt das Reaktionsprod. mit angesäuertem Wasser (Bayer & Co., D. R. P. 166899; *C.* 1906 I, 720).

Entwässerung des Trimethylcarbinols durch folgeweise Behandlung mit wasserfreier Pottasche und Baryt: Butlerow, *A.* 162, 231. Zur Entfernung der letzten Spuren Wasser destilliert man das Trimethylcarbinol bis auf einen Rest über $^1/_{50}$ seines Gewichts an metallischem Natrium ab (De Forcrand, *C. r.* 136, 1034).

Rhombische (Pusirewsky, *A.* 162, 230) Tafeln und Prismen. F: 25—25,5° (Butlerow, *A.* 162, 229), 25,45° (De Forcrand). Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Druck: Tammann, *Ann. d. Physik* [N. F.] 66, 489. Kp: 82,94° (korr. und reduziert) (Linnemann, *A.* 162, 26); Kp_{760}: 82,5° (Butlerow, *A.* 162, 229); Kp_{760}: 82,55° (Young, Fortey, *Soc.* 81, 730); $Kp_{761,4}$: 82,8° (korr.) (De Forcrand). D_4^0: 0,80716 (Thorpe, Jones, *Soc.* 63, 279); D_4^{20}: 0,7864; D_4^{25}: 0,7802 (in flüssigem, unterkühltem Zustande) (Brühl, *A.* 203, 17); D_4^{20}: 0,7887 (Richards, Mathews, *Ph. Ch.* 61, 452; *Am. Soc.* 30, 10); D^{24}: 0,78389; $D^{26,5}$: 0,76348; D^{70}: 0,7263 (Paternò, Mieli, *R. A. L.* (5) 16 II, 157; *G.* 37 II, 335); D^{30}: 0,7788 (Butlerow, *A.* 162, 229); D^{36}: 0,7746 (Carrara, Ferrari, *G.* 36 I, 423); D^{37}: 0,7792 (Linnemann, *A.* 162, 26). — Trimethylcarbinol ist mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar (Linnemann, *A.* 162, 25). Bildet mit Wasser ein konstant siedendes Gemisch vom Kp_{760}: 79,92°, von D_4^0: 0,83043 und von der Zusammensetzung 88,24% Trimethylcarbinol und 21,76% Wasser (Young, Fortey, *Soc.* 81, 729). Volumänderung beim Mischen von Trimethylcarbinol mit Wasser (Y., F., *Soc.* 81, 735). Dichte von wäßr. Trimethylcarbinollösung: Y., F., *Soc.* 81, 730; Paternò, Mieli, *R. A. L.* [5] 16 II, 158; *G.* 37 II, 335. Viscosität von wäßr. Trimethylcarbinollösung: P., M., *R. A. L.* [5] 16 II, 160; *G.* 37 II, 337. Lösungswärme: De Forcrand. Dichte der Mischungen von Trimethylcarbinol und Phenol: P., M., *R. A. L.* [5] 17 I, 397; *G.* 38 II, 137. Assoziationsprod. des Trimethylcarbinols: Carrara, Ferrari, *G.* 36 I, 423. Kryoskopisches Verhalten in absol. Schwefelsäure: Oddo, Scandola, *G.* 39 II, 17; in Benzol: W. Biltz, *Ph. Ch.* 29, 256; in Anilin: Ampola, Rimatori, *G.* 27 I, 59. — Brechungsexponenten des Trimethylcarbinols in flüssigem, unterkühltem Zustande: n_α^{20}: 1,38572; n_D^{20}: 1,38779; n_γ^{20}: 1,39618 (Brühl); n_α^{25}: 1,38257; n_D^{25}: 1,38459; n_γ^{25}: 1,39300 (Brühl). — Oberflächenspannung, Kompressibilität, Dampfdruck bei 20°: Richards, Mathews, *Ph. Ch.* 61, 452; *Am. Soc.* 30, 10. Oberflächenspannung und Binnendruck: Walden, *Ph. Ch.* 66, 395. Viscosität: Thorpe, Rodger, *Transact. Royal Soc. A* 185, 539. — Schmelzwärme: De Forcrand. Verdampfungswärme: De Forcrand; Brown, *Soc.* 83, 991. Molekulare Verbrennungswärme für flüssiges Trimethylcarbinol bei konstantem Volum: 634,0 Cal., bei konstantem Druck: 635,1 Cal. (Subow, *C.* 1899 I, 586). Molekulare Verbrennungswärme für Trimethylcarbinol-Dampf bei konstantem Druck: 641,34 Cal. (Thomsen, *Ph. Ch.* 52, 343). Spezifische Wärme: De Forcrand. Ausdehnung: Thorpe, Jones, *Soc.* 63, 279. Kritische Temperatur: Pawlewski, *B.* 15, 3036. — Magnetische Suszeptilität: Heinrich, *C.* 1900 II, 156; Pascal, *Bl.* [4] 5, 1118. Dielektrizitätskonstante: Loewe, *Ann. d. Physik* [N. F.] 66, 398. Dielektrizitätskonstante und elektrische Absorption: Drude, *Ph. Ch.* 23, 309. Elektrokapillare Funktion: Gouy, *A. ch.* [8] 8, 308; 9, 129, 133). — Trimethylcarbinol löst sich in flüssigem SO_2 farblos und zeigt in dieser Lösung kein elektrisches Leitvermögen (Walden, *B.* 32, 2022; *Ph. Ch.* 43, 443).

Trimethylcarbinol zerfällt bei hoher Temp. in Isobutylen und Wasser, so durch Leiten über Graphitstücke bei 480—500° (Ipatjew, *B.* 35. 1064); durch Leiten über fein verteiltes Kupfer zwischen 280° und 400° (Sabatier, Senderens, *C. r.* 136, 986); durch Leiten über $AlPO_4$ bei 200° (Senderens, *C. r.* 144, 1110; *Bl.* [4] 1, 693); durch Erhitzen mit etwas CH_3I auf 218—250° (Wolkow, Ж. 21, 333). — Entflammungstemperatur des Trimethylcarbinols: Raikow, *Ch. Z.* 26, 437. Beim Überleiten von Trimethylcarbinol mit Luft über glühendes Platin entstehen Aceton und Formaldehyd (Trillat, *Bl.* [3] 29, 39). — Trimethylcarbinol reduziert Nesslersches Reagens nicht (Rosenthaler, *Ar.* 244, 374). Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure Aceton, Kohlensäure, Essigsäure und wenig Isobuttersäure (Butlerow, *Z.* 1871, 485). — Gibt bei der Einw. von Chlor im Sonnenlicht tert.-Butylchlorid $(CH_3)_2CCl\cdot CH_3$ und Isobutylendichlorid $(CH_3)_2CCl\cdot CH_2Cl$ neben

anderen Produkten (D'OTTREPPE DE BOUVETTE, *Bullet. de l'acad. royale des sciences, des lettres et des arts de Belgique* [3] **2**, 490; **4**, 359). Bei der Einw. von Brom auf Trimethylcarbinol entsteht Isobutylendibromid (ÉTARD, *C. r.* **114**, 755). Zur Einw. von Brom auf Trimethylcarbinol vgl. auch: HENRY, *C.* **1906** II, 1109; *R.* **26**, 118, 123. — Beim Eintragen von Salpetersäure (D: 1,52) in Trimethylcarbinol entsteht, wenn man Temperaturerhöhung vermeidet, α-Nitroisobutylen $(CH_3)_2C:CH\cdot NO_2$ (HAITINGER, *A.* **193**, 368). — Trimethyl-carbinol verbindet sich beim Kochen mit Baryt nicht zu einem Alkoholat (im Gegensatz zu primären und sekundären Alkoholen) (MENSCHUTKIN, *A.* **197**, 204). — Beim Sättigen des geschmolzenen Alkohols mit HCl-Gas bei gewöhnlicher Temperatur entsteht ausschließlich tert.-Butylchlorid (BÖDTKER, *Bl.* [3] **31**, 965). Auch beim Eintragen in 40%ige rauch. Salzsäure entsteht $(CH_3)_3CCl$ (HENRY, *C. r.* **142**, 129). Reagiert mit Acetylchlorid unter Bildung von $(CH_3)_3CCl$ und Essigsäure (H., *C. r.* **142**, 129). — Liefert beim Erhitzen mit salzsaurem Chinolin die Kohlenwasserstoffe $(CH_3)_2C:CH\cdot C(CH_3)_3$ und $(CH_3)_2C:CH_2$ (VAN HOVE, *C.* **1908** II, 292). — Gibt beim Kochen mit einer Lösung von $HgNO_3$ eine Verbindung $C_4H_8(HgNO_3)(Hg_2NO_3)$ (s. S. 208) (DENIGÈS, *C. r.* **126**, 143). Gibt mit einer Lösung von 50 g HgO, 200 ccm H_2SO_4, 1000 ccm H_2O beim Erwärmen einen gelben Niederschlag von der Formel $(SO_4{<}^{Hg}_{Hg}{>}O)_2C_4H_8$, der beim Sieden in Mercurosulfat übergeht und identisch mit dem aus Methylpropen in gleicher Weise erhaltenen Niederschlag (s. S. 208) ist (DENIGÈS, *C. r.* **126**, 1278). — Geschwindigkeit der Veresterung des Trimethylcarbinols mit Trichloressigsäure bei 25°: MICHAEL, WOLGAST, *B.* **42**, 3167. Bindung von CO_2 durch Trimethylcarbinol in Gegenwart von $Ca(OH)_2$: SIEGFRIED, HOWWJANZ, *H.* **59**, 384.

Trimethylcarbinol paart sich im Organismus des Kaninchens mit Glykuronsäure (THIERFELDER, v. MERING, *H.* **9**, 511).

Identifizierung des Trimethylcarbinols durch Mercurinitrat: DENIGÈS, *A. ch.* [8] **18**, 156.

$MgBr_2 + 4C_4H_{10}O$. *B.* Durch Einw. des Trimethylcarbinols auf das Ätherat $MgBr_2 + 2(C_2H_5)_2O$ (MENSCHUTKIN, *C.* **1906** I, 1869; *Z. a. Ch.* **52**, 17). Hygroskopische Nadeln. F: 80°. — $MgI_2 + 4C_4H_{10}O$. Hygroskopische Nadeln. F: 110° (M., *C.* **1906** I, 1869).

Natrium-tert.-butylat $Na\cdot O\cdot C_4H_9$. *B.* Aus tert.-Butylalkohol und Natriumammonium, beide in flüssigem Ammoniak (CHABLAY, *C. r.* **140**, 1344). Nadeln, die tert.-Butylalkohol enthalten und beim schwachen Erhitzen im Vakuum in ein Pulver von tert.-butylalkohol-freiem Natrium-tert.-butylat zerfallen. Die Nadeln sind in flüssigem Ammoniak löslich. Lösungswärme: DE FORCRAND, *Bl.* [3] **7**, 672. — Verbindung $IMg\cdot O\cdot C_4H_9 + (C_2H_5)_2O$. *B.* Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Aceton in Äther (GRIGNARD, *A. ch.* [7] **24**, 449). Krystalle. — Aluminium-tert.-butylat $Al(O\cdot C_4H_9)_3$. *B.* Beim Erhitzen von amalgamiertem Aluminium mit tert.-Butylalkohol auf 70° (TISCHTSCHENKO, *C.* **1900** I, 10). Trikline (SEMJATSCHENSKI) Krystalle. Zerfällt bei 135—140° in Al_2O_3, Trimethylcarbinol und Isobutylen (T., *C.* **1900** I, 585).

Methyl-tert.-butyl-äther $C_5H_{12}O = (CH_3)_3C\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von tert.-Butylbromid mit einer 33%igen Lösung von Dimethylamin in Methylalkohol im Rohr auf 100° (HENRY, *C.* **1904** I, 1065; *R.* **23**, 327). Durch Erwärmen von CH_3I mit Natrium-tert.-butylat (H.). Man läßt tert.-Butylchlorid bei 60° zu doppeltnormaler methylalkoholischer Kalilauge tropfen (LAZINSKY, SWADKOWSKY, Ж. **35**, 101; *C.* **1903** I, 1119). — Campherartig riechende Flüssigkeit. Kp: 53—54° (L., S.); Kp_{764}: 54—55° (H.). D^0: 0,7642 (L., S.); D^{20}: 0,7578 (H.). Unlöslich in Wasser (H.). n_D^{20}: 1,37566 (H.).

Äthyl-tert.-butyl-äther $C_6H_{14}O = (CH_3)_3C\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemenges von 1 Vol. tert.-Butylbromid, $1^1/_2$ Vol. Triäthylamin und $2^1/_2$ Vol. absolutem Alkohol auf 100° (REBOUL, *C. r.* **93**, 70). Beim Erhitzen von Isobutyljodid oder tert.-Butylchlorid mit wenig Alkohol und ($1^1/_2$—3 Mol.-Gew.) festem Kali auf 120—130°, neben Isobutylen und wenig Diäthyläther (NEF, *A.* **309**, 1381). Man läßt tert.-Butylchlorid bei 60° zu doppeltnormaler äthylalkoholischer Kalilauge tropfen (LAZINSKY, SWADKOWSKY, Ж. **35**, 102; *C.* **1903** I, 1119). 1 Tl. $(CH_3)_3C\cdot OH$ wird mit 2 Tln. C_2H_5OH, in Gegenwart von 1 ccm H_2SO_4 auf je 50 ccm der Mischung, 4—5 Stunden auf 100° unter Druck erhitzt (MAMONTOW, *C.* **1897** II, 408). — Kp: 67—68° (L., S.), Kp: 68° bis 69° (R.), Kp: 73° (M.), Kp: 69—70 (N.); Kp_{760}: 70° (HENRY, *C.* **1904** I, 1065; *R.* **23**, 331). D^0: 0,7681 (L., S.); D^{20}: 0,7519 (H.). n_D^{20}: 1,3794 (H.).

Isopropyl-tert.-butyl-äther $C_7H_{16}O = (CH_3)_3C\cdot O\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von tert.-Butylchlorid mit Isopropylalkohol bei Gegenwart von Pyridin oder von 1 Mol.-Gew. Tertiärbutylalkohol mit 2 Mol.-Gew. Isopropylalkohol und etwas konz. Schwefelsäure im Rohr auf 100° (HENRY, *C.* **1904** I, 1065; *R.* **23**, 329). — Farblose, schwach riechende Flüssigkeit. Kp_{760}: 75—76°. D^{20}: 0,7734. Unlöslich in Wasser. n_D^{20}: 1,3856.

n-Butyl-tert.-butyl-äther $C_8H_{18}O = (CH_3)_3C \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Kp: 124—125° (REBOUL, *Bl.* [3] **2**, 25).

tert.-Butylester der salpetrigen Säure, tert.-Butylnitrit $C_4H_9O_2N = (CH_3)_3C \cdot O \cdot NO$. *B.* Durch Destillieren von Trimethylcarbinol mit der berechneten Menge Glycerintrinitrit (BERTONI, *G.* **15**, 358). — Angenehm riechende, schwach gelbliche Flüssigkeit. Kp: 62,8° bis 63,2°. D^0: 0,8941. Unlöslich in Glycerin; schwer löslich in Wasser; leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, CS_2.

1-Chlor-2-methyl-propanol-(2), ***α*-Chlor-*β*-oxy-*β*-methylpropan, Chlor-trimethylcarbinol, „*α*-Isobutylenchlorhydrin"** $C_4H_9OCl = (CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Isobutylen und unterchloriger Säure (KRASSUSKI, *C.* **1901** I, 995; *J. pr.* [2] **75**, 241; MICHAEL, LEIGHTON, *J. pr.* [2] **64**, 103; *B.* **39**, 2157; HENRY, *C.* **1906** II, 1551; *R.* **26**, 142; vgl. BUTLEROW, *A.* **144**, 25; HENRY, *B.* **9**, 1034). Aus Isobutylenoxyd und HCl-Gas in Äther neben dem Isomeren $(CH_3)_2CCl \cdot CH_2 \cdot OH$ (MICHAEL, LEIGHTON, *B.* **39**, 2789, 2793; vgl. KRASSUSKI, *J. pr.* [2] **75**, 244; *C.* **1907** II, 1319). Bei der Einw. von Methylmagnesiumbromid in Äther auf Chloressigsäureäthylester (HENRY, *C. r.* **142**, 131, 494 Anm.; *C.* **1906** II, 1178, 1551; *R.* **26**, 149). Bei der Einw. von Methylmagnesiumbromid oder -jodid in Äther auf Chloraceton (TIFFENEAU, *C. r.* **134**, 775; HENRY, *C. r.* **142**, 131, 494 Anm.; *C.* **1906** II, 1551; *R.* **26**, 149). — Etwas dicke Flüssigkeit. Erstarrt in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Äther krystallinisch und schmilzt bei —20° (HENRY, *C. r.* **142**, 496). Kp_{736}: 126—127° (EWANS, *Ph. Ch.* **7**, 338); Kp: 127—129° (TIFFENEAU), Kp: 128° (korr.) (MICHAEL, LEIGHTON), Kp: 126—128° (HENRY, *C. r.* **142**, 495). D^0: 1,062 (TIFFENEAU); D^{20}: 1,0663 (M., L.); D^0_0: 1,0878; $D^{17,4}_0$: 1,0687 (KRASSUSKI, *C.* **1901** I, 995). Etwas löslich in Wasser (MICHAEL, LEIGHTON). Löst sich in kalter rauchender Chlorwasserstoffsäure (HENRY, *C. r.* **142**, 496). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam + HCl Isobutylalkohol (aus intermediär entstehendem Isobutylenoxyd) (MICHAEL, LEIGHTON, *B.* **39**, 2160). Wird durch rauchende Chlorwasserstoffsäure bei ca. 60° in Isobutylenchlorid $(CH_3)_2CCl \cdot CH_2Cl$ verwandelt (HENRY, *C. r.* **142**, 496). Bei der Einw. von P_2O_5 entsteht ein Gemisch von *α*- und *γ*-Chlor-isobutylen (M., L., *J. pr.* [2] **64**, 104; *B.* **39**, 2161; vgl. K., *J. pr.* [2] **64**, 390). Liefert bei der Einw. von trocknem, pulverisiertem Ätzkali Isobutylenoxyd $\underset{\diagdown O \diagup}{(CH_3)_2C—CH_2}$ (HENRY, *C. r.* **142**, 494 Anm.). Wird von Wasser und von siedender 60%iger Essigsäure nur wenig angegriffen (M., L., *B.* **39**, 2159). Reagiert mit KCN in alkoh. Lösung unter Bildung von *β*-Oxyisovaleriansäurenitril (LEMAIRE, *C.* **1909** I, 1982; *R.* **29**, 59).

1.1-Dichlor-2-methyl-propanol-(2), ***α.α*-Dichlor-*β*-oxy-*β*-methyl-propan** $C_4H_8OCl_2 = (CH_3)_2C(OH) \cdot CHCl_2$. *B.* Aus *α.α*-Dichloraceton oder Dichloressigester mittels Methylmagnesiumbromids in Äther (HENRY, *C. r.* **142**, 131 Anm. 1; *C.* **1906** II, 1178). — Kp: 151°.

Möglicherweise identisch mit obiger Verbindung ist die Verbindung $C_4H_8OCl_2$, die OECONOMIDES (*C. r.* **92**, 1237) bei der Einw. von unterchloriger Säure auf Chlorisobutylen $(CH_3)_2C:CHCl$ erhielt. — Flüssig. Siedet unzersetzt bei 143,5° (korr.). Spez. Gew.: 1,0335 bei 0°.

1.3-Dichlor-2-methyl-propanol-(2), ***α.γ*-Dichlor-*β*-oxy-*β*-methyl-propan** $C_4H_8OCl_2 = CH_3 \cdot C(OH)(CH_2Cl)_2$. *B.* Aus *α.α'*-Dichloraceton und Methylmagnesiumbromid in Äther (HENRY, *C. r.* **142**, 132; *C.* **1906** II, 1178). — Kp: 174—175°.

1.1.1-Trichlor-2-methyl-propanol-(2), ***α.α.α*-Trichlor-*β*-oxy-*β*-methyl-propan, Acetonchloroform** $C_4H_7OCl_3 = (CH_3)_2C(OH) \cdot CCl_3$. *B.* Aus Aceton und Chloroform in Gegenwart von Alkali (WILLGERODT, *B.* **14**, 2451; W., GENIESSER, *J. pr.* [2] **37**, 362; GUÉDRAS, *C. r.* **133**, 1011). Aus Trichloressigester mittels Methylmagnesiumbromids in Äther (HENRY, *C. r.* **142**, 131; *C.* **1906** II, 1178). — Campherartig riechende Krystalle, die beim Aufwerfen auf Wasser lebhaft rotieren. Sublimiert sehr leicht (W., *B.* **14**, 2456) und wird durch mehrfaches Sublimieren wasserfrei erhalten (W., *B.* **16**, 1585). Schmilzt wenig über 97°, ist unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in heißem Wasser. Es bildet kein bestimmtes Hydrat, sondern eine feste Lösung mit Wasser, deren Schmelzpunkt je nach dem Wassergehalt bis auf 75,2° sinkt; bei 75,2° bilden sich neben den Krystallen zwei flüssige Schichten (CAMERON, HOLLY, *C.* **1898** II, 277). Kp: 167° (W., *B.* **14**, 2456), Kp: 166,4° (C., H., *C.* **1898** II, 277). Ist mit Wasserdampf leicht flüchtig (W., *B.* **14**, 2456). — Gibt bei der Behandlung in wäßr. Äther mit Natriumamalgam *α*-Oxyisobuttersäure neben wenig Trimethylcarbinol (W., DÜRR, *J. pr.* [2] **39**, 286). Bei der Reduktion des Acetonchloroforms mit Zn und HCl entsteht Trimethylcarbinol, mit Zink und siedendem Eisessig Essigsäure-tert.-butylester (W., DÜRR, *J. pr.* [2] **39**, 287). Es liefert in alkoholischer Lösung bei der Einw. von Zinkstaub Isobutylen, Monochlorisobutylen $(CH_3)_2C:CHCl$ und Dichlor-

isobutylen $(CH_3)_2C:CCl_2$ (JOCITSCH, *C.* 1899 I, 606). Reduziert langsam ammoniakalische Silberlösung (W., *B.* 14, 2457). Bei der Einw. von PCl_5 auf Acetonchloroform entstehen $(CH_3)_2C(CCl_3)\cdot O\cdot C(CCl_3)(CH_3)_2$ und $(CH_3)_2CCl\cdot CCl_3$ (W., G., *J. pr.* [2] 37, 372; W., DÜRR, *B.* 20, 539; *J. pr.* [2] 39, 283); mit PBr_5 wird $(CH_3)_2CBr\cdot CCl_3$ erhalten (W., D., *J. pr.* [2] 39, 284). Gibt beim Erhitzen mit Wasser auf 180° im Rohr (W., *B.* 15, 2307) oder beim Kochen mit wäßr.-alkoh. Kalilauge α-Oxyisobuttersäure (W., SCHIFF, *J. pr.* [2] 41, 519). Mit kalter, verdünnter Kalilauge entsteht α-Chlorisobuttersäure, mit sehr konz. Kalilauge Aceton, $CHCl_3$ und Methacrylsäure (s. Syst. No. 163) (OSTROPIATOW, *B.* 29 Ref., 908). Beim Erwärmen von Acetonchloroform mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade entsteht $HO_2C\cdot C(CH_3)(OH)\cdot O\cdot CCl(CH_3)\cdot CO_2H$ (W., SCHIFF, *J. pr.* [2] 41, 515). Gibt mit Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ die Alkohole $C_6H_5\cdot CCl_2\cdot C(OH)(CH_3)_2$, $(C_6H_5)_2CCl\cdot C(OH)(CH_3)_2$, $(C_6H_5)_3C$ G., *J. pr.* [2] 37, 365), sowie den Kohlenwasserstoff $(C_6H_5)_3C\cdot C(CH_3)_2$, *J. pr.* [2] 41, 524); in entsprechender Weise reagieren Toluol und Gibt mit Natriumacetessigester in siedendem Alkohol $(CH_3)_2C(OH)\cdot$ $\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ und $(CH_3)_2C(OH)\cdot C(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot$ $CH_2\cdot CO_2H$ (W., SCHIFF . Gibt mit Anilinkalium in Anilinlösung Aceton neben Phenylcarbylamin . *pr.* [2] 41, 519). — Acetonchloroform besitzt antiseptische Eigenschaften und wirkt als lokales Anästheticum (GUÉRBAS(?), *C. r.* 133, 1011).

Verbindung $C_6H_9OCl_3$ (?). *B.* Beim Erwärmen eines Gemisches von Acetonchloroform, Aceton und Wasser mit PCl_5 (WILLGERODT, GENIESER, *J. pr.* [2] 37, 371; vgl. CAMERON, HOLLY, *C.* 1898 II, 277). — Flüssig. Kp: 151°. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Äther. Sehr beständig.

Bis-[trichlor-tert.-butyl]-äther, Acetonchloroformäther $C_8H_{12}OCl_6 = (CH_3)_2C(CCl_3)\cdot O\cdot C(CCl_3)(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben $(CH_3)_2CCl\cdot CCl_3$ aus Acetonchloroform und PCl_5 (WILLGERODT, DÜRR, *B.* 20, 539). — Flüssig. Kp: 156°. Reizt die Augen heftig zu Tränen. Unzersetzt flüchtig mit Wasserdämpfen (W., D.). — Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht $CCl_3\cdot C(CH_3)_2\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (W., SCHIFF, *J. pr.* [2] 41, 525). Mit Benzol und $AlCl_3$ entsteht $(C_6H_5)_3C\cdot C(CH_3)_2\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot C(C_6H_5)_3$ (W., SCH.).

1-Brom-2-methyl-propanol-(2), α-Brom-β-oxy-β-methyl-propan, Brom-trimethylcarbinol $C_4H_9OBr = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2Br$. *B.* Bei einstündigem Kochen von 50 g Isobutylenbromid mit 200 ccm Wasser (GARZINO, *J.* 1889, 1326). — Flüssig. Siedet bei 126—136°, dabei größtenteils unter Bildung von Isobutyraldehyd zerfallend.

Brom-tert.-butylester der Salpetersäure $C_4H_8O_3NBr = (CH_3)_2C(O\cdot NO_2)\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Isobutylendibromid und $AgNO_3$ in absolut ätherischer Lösung (NEF, *A.* 318, 3). — Kp$_{36}$: 85°. — Wird durch alkoh. Kali in Bromisobutylen und Kaliumnitrat zerlegt.

Methyläther des 1-Jod-2-methyl-propanols-(2), Methyl-[jod-tert.-butyl]-äther $C_5H_{11}OI = CH_3\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2I$. *B.* Beim Kochen von $(CH_3)_2CCl\cdot CH_2I$ mit einem Überschuß von Methylalkohol (ISTOMIN, *C.* 1905 I, 429). — Kp$_{35}$: 69—70°; Kp$_{760}$: 165° bis 166° (Zers.). — Liefert mit metallischem Magnesium den Äther $(CH_3)_2C(OCH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_3$.

2-Methyl-propanthiol-(2), tert.-Butyl-mercaptan $C_4H_{10}S = (CH_3)_3C\cdot SH$. *B.* Aus tert.-Butyljodid, ZnS und Alkohol (DOBBIN, *Soc.* 57, 641). — Flüssig. Kp: 65—67°. Erstarrt im Kältegemisch.

5. Alkohole $C_5H_{12}O$.

1. ***Pentanol-(1), α-Oxy-pentan, Butyl-carbinol, prim.-Normalamylalkohol, n-Amylalkohol*** $C_5H_{12}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus n-Valeraldehyd durch Natriumamalgam und Schwefelsäure (LIEBEN, ROSSI, *A.* 159, 70). Aus n-Valeriansäureäthylester oder aus n-Propylacetessigsäure-äthylester durch Einw. von Natrium auf die alkoh. Lösung (BOUVEAULT, BLANC, D.R.P. 164294; *C.* 1905 II, 1700). Neben n-Amylamin durch Reduktion von n-Valeriansäureamid mit Natrium in Äthylalkohol oder sek.-Octylalkohol (SCHEUBLE, LÖBL, *M.* 25, 1090, 1096). Aus 1-Aminopentan und salpetriger Säure (GARTENMEISTER, *A.* 233, 253). Aus n-Butylmagnesiumbromid und Polyoxymethylen in Äther (FOURNIER, *Bl.* [3] 35, 623). Bei der Gärung von Glycerin durch den Bacillus butylicus entsteht eine geringe Menge n-Amylalkohol (MORIN, *Bl.* [2] 48, 803). — Flüssig. Kp$_{740}$: 137° (korr.) (LIEBEN, ROSSI, *A.* 159, 71); Kp: 137,8—137,9° (ZANDER, *A.* 224, 81). D_4^0: 0,8296; D_4^{20}: 0,8168; $D_{99,15}^{99,15}$: 0,7835 (L., R.); D^0: 0,8282; D^{20}: 0,8147 (Z.). Ausdehnung: ZANDER. Unlöslich in Wasser. n_D^{15}: 1,414 (M., *Bl.* [2] 48, 804). — Zersetzung beim Überleiten über Bäckerkohle (braise de boulanger): LEMOINE, *C. r.* 146, 1365; *Bl.* [4] 3, 940. Temperaturänderung beim Mischen mit CH_3I: HOLMES, SAGEMAN, *Soc.* 95, 1942.

n-Amylester der salpetrigen Säure, n-Amyl-nitrit $C_5H_{11}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot NO$. *B.* Beim Zusatz von verd. Schwefelsäure zu einer $NaNO_2$-Lösung, in der n-Amylalkohol suspendiert ist (PEXSTERS, *C.* 1907 I, 1398). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{76}: 104°. D^{20}: 0,8528. n_D: 1,38506. Sehr unbeständig, mit KOH leicht verseifbar.

Tri-n-amylester der antimonigen Säure, Tri-n-amyl-antimonit $C_{15}H_{33}O_3Sb = (C_5H_{11}\cdot O)_3Sb$. *B.* Man kocht n-Amylalkohol mit Sb_2O_3 unter Rückfluß in einem Kolben, der einen mit wasserfreiem Kupfersulfat gefüllten SOXHLETschen Extraktionsapparat zur Bindung des entstandenen Wassers trägt (MAC KEY, *Soc.* 95, 606). — Gelbe Flüssigkeit. Kp_{30}: 170°. D: 1,079. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol. Wird durch Wasser sofort zersetzt.

4-Chlor-pentanol-(1) $C_5H_{11}OCl = CH_3\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. Als solches ist möglicherweise das unten sub No. 2 aufgeführte Chlorpentanol aufzufassen.

4-Brom-pentanol-(1) $C_5H_{11}OBr = CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. Als solches ist möglicherweise das unten sub No. 2 aufgeführte Brompentanol aufzufassen.

Pentanthiol-(1), n-Amylmercaptan $C_5H_{12}S = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SH$. *B.* Aus n-Amylbromid und KSH in kalter alkoh. Lösung (PEXSTERS, *C.* 1907 I, 1398). — Durchdringend und unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{767}: 126°. D^{20}: 0,8572. n_D: 1,44306.

2. ***Pentanol-(2), β-Oxy-pentan, Methyl-propyl-carbinol, sek.-Normal-amylalkohol*** $C_5H_{12}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Jodid $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHI\cdot CH_3$ durch Behandlung mit Silberacetat und Verseifung des entstandenen Acetats durch Kali (WURTZ, *A.* 148, 132; vgl. dagegen BIELOHOUBEK, *B.* 9, 925). Aus dem Jodid $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHI\cdot CH_3$ durch Kochen mit Bleihydroxyd (WAGNER, SAIZEW, *A.* 179, 319). Aus Methyl-propyl-keton durch Natriumamalgam (FRIEDEL, *J.* 1869, 513; B., *B.* 9, 924). Eine Lösung von 190 g Methyl-propyl-keton in 360 g Äther schüttet man auf 320 g Wasser und versetzt innerhalb 2—3 Stdn. mit 105 g Natrium (CLARKE, *B.* 40, 353; *Am.* 39, 89; vgl. PRZEWALSKI, *C.* 1909 II, 794). Durch Überleiten von Methyl-propyl-keton über reduziertes Nickel in Gegenwart von Wasserstoff bei 130—150° in glatter Reaktion (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* 137, 302). Aus Zinkdipropyl und Acetylchlorid (MARKOWNIKOW, Ж. 15, 407), neben Äthylalkohol (WAGNER, Ж. 16, 333). Aus Propylenoxyd und $C_2H_5\cdot MgBr$ (HENRY, *C. r.* 145, 454). Aus Furylcarbinol $C_4H_3O\cdot CH_2\cdot OH$ durch Überleiten über reduziertes Nickel in Gegenwart von Wasserstoff bei 190° (PADOA, PONTI, *R. A. L.* [5] 15 II, 611; *G.* 37 II, 110). — Flüssig. $Kp_{758,2}$: 118,5° (WA., S.); Kp_{760}: 118,5—119,5° (B.). D^0: 0,826 (WA., S.); D^0_0: 0,8239; D^{22}_{22}: 0,8102 (B.). Löslich in 6 Vol. Wasser (B.). — Liefert bei der Einw. von Jod und Alkali Jodoform (B., *B.* 9, 925). Wird durch $KMnO_4$ zu Methylpropylketon, Essigsäure und Propionsäure oxydiert (WURTZ, *A.* 148, 133). Geschwindigkeit der Veresterung mit Trichloressigsäure: MICHAEL, WOLGAST, *B.* 42, 3166. — $Al(O\cdot C_5H_{11})_3$. *B.* Durch Einw. von amalgamiertem Aluminium auf Methyl-propyl-carbinol (TISCHTSCHENKO, *C.* 1900 I, 10). Flüssig. Kp_9: 210—212°.

Läßt man in Methyl-propyl-carbinol Penicillium glaucum sich entwickeln, so bleibt vorwiegend die linksdrehende Modifikation unangegriffen; der übrig bleibende Alkohol zeigt ein Drehungsvermögen für 22 cm = —12° 33' (LE BEL, *J.* 1879, 492).

Chlorpentanol, Pentylenchlorhydrin $C_5H_{11}OCl = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ oder $CH_3\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ oder Gemisch der beiden. *B.* Durch Kochen von Pentandiol-(1,4) mit HCl (POSSANNER v. EHRENTHAL, *M.* 24, 353). — Wasserhelle, ätherisch riechende Flüssigkeit. Kp_{12}: 70—80°. Liefert bei der Destillation über Ätzkali γ-Pentylenoxyd.

3.3.4-Trichlor-pentanol-(2), γ.γ.δ-Trichlor-β-oxy-pentan, Methyl-[α.α.β-trichlor-propyl]-carbinol $C_5H_9OCl_3 = CH_3\cdot CHCl\cdot CCl_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von (1 Mol.) Butyrchloral, gelöst in Äther, in (1 Mol.) Zinkdimethyl (GARZAROLLI-THURNLACKH, *A.* 223, 149). Man läßt einige Tage stehen, gießt dann Wasser hinzu, löst das ausgeschiedene Zinkoxyd in Salzsäure und schüttelt die ätherische Schicht wiederholt mit Äther; die ätherische Lösung wird dann im Wasserbade verdunstet und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. — Nadeln (aus Äther). Riecht campherartig. F: 50,5°. Kp_{22}: 108—109°; Kp_{41}: 123—124°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther. Wird von konz. Schwefelsäure schon in der Kälte verkohlt. Wird von rauchender Salpetersäure zu Trichlorbuttersäure (F: 59,5°) oxydiert. Mit Chromsäuregemisch entsteht Methyltrichlorpropylketon $CH_3\cdot CO\cdot C_3H_4Cl_3$. Wird von Eisen und Essigsäure zu Methylchlorpropenylcarbinol $CH_3\cdot CH:CCl\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ reduziert.

Brompentanol, Pentylenbromhydrin $C_5H_{11}OBr = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ oder $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ oder Gemisch der beiden. *B.* Durch Erwärmen von Pentandiol-(1,4) $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,85) auf 80° (PERKIN, FREER, *B.* **19**, 2569). — Flüssig. Kp_{150}: 144—145°.

3-Nitro-pentanol-(2) $C_5H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NO_2) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus Nitropropan und Acetaldehyd in Gegenwart von K_2CO_3 (HENRY, *C.* **1897** II, 337; PAUWELS, *C.* **1898** I, 193). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{36}: 112° (H.); Kp_{27}: 120°; Kp_{34}: 130°; $D^{22,5}$: 1,075 (P.).

1.1-Dinitro-pentanol-(2), Dinitromethyl-propyl-carbinol $C_5H_{10}O_5N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(NO_2)_2$. *B.* Aus n-Butyraldehyd und aci-Dinitromethankalium (DUDEN, PONNDORF, *B.* **38**, 2035). Farbloses Öl. — $K \cdot C_5H_9O_5N_2$. Schwach gelbe Blättchen.

3. ***Pentanol-(3), γ-Oxy-pentan, Diäthylcarbinol*** $C_5H_{12}O = C_2H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt Ameisensäureäthylester mit Äthyljodid und Zink und zerlegt das Produkt mit Wasser (WAGNER, SAIZEW, *A.* **175**. 351). Durch Einw. von Magnesiumäthylbromid auf Äthylformiat und darauf folgende Zers. mit Wasser (Ausbeute: 73 %) (GRIGNARD, *C. r.* **132**, 336). Durch Überleiten von Diäthylketon in Gegenwart von Wasserstoff über reduziertes Nickel bei 130—140° in glatter Reaktion (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **137**, 302). Durch Reduktion von Diäthylketon mittels Natriums (PONZIO, *G.* **31** I, 404). Durch Einw. von Natrium auf Neuronal $(C_2H_5)_2CBr \cdot CO \cdot NH_2$ in Gegenwart von Äther (MANNICH, ZERNIK, *Ar.* **246**, 182). — $Kp_{748,5}$: 116,5°; D°: 0,8315 (WA., S.). Kp_{749}: 114—115°; D°: 0,8381; $D_4^{16,7}$: 0,8271; $n_D^{16,7}$: 1,41243 (GRIGNARD, *C.* **1901** II, 623). — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,38) Acetylpropionyl neben etwas Dinitroäthan (P.)

1.2-Dibrom-pentanol-(3), α.β-Dibrom-γ-oxy-pentan, Äthyl-[α.β-dibrom-äthyl]-carbinol $C_5H_{10}OBr_2 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Vinyläthylcarbinol $C_5H_{10}O$ und Brom (WAGNER, Ж. **16**, 320). — Dicke Flüssigkeit. Entwickelt beim Stehen HBr. Nicht destillierbar.

2-Nitro-pentanol-(3) $C_5H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CH(NO_2) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Wird durch Addition von Nitroäthan zu Propanal gewonnen (HENRY, *C.* **1897** II, 337). — Farblose, ziemlich bewegliche Flüssigkeit von schwachem Aldehydgeruch und bitterem Geschmack. Kp_{60}: 118—121°. D^{14}: 1,071. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

4. ***2-Methyl-butanol-(1), Sekundärbutylcarbinol, Methyläthylcarbincarbinol*** $C_5H_{12}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$.

Entsprechend der Gegenwart eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms existiert dieser Alkohol in zwei optisch aktiven Formen und einer d.l-Form.

*a) **Linksdrehender oder d-Amylalkohol*** (zur Bezeichnung d s. MARCKWALD, *B.* **35**, 1599 Anm.), ***„Aktiver Amylalkohol"*** $C_5H_{12}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$. *V.* Ist ein wesentlicher Bestandteil der Fuselöle (S. 396), insbesondere des aus Fuselöl isolierten käuflichen „Gärungsamylalkohols" (S. 393), der in der Hauptsache ein Gemisch von inaktivem Isoamylalkohol $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (Isobutyl-carbinol, S. 392), und linksdrehendem Sekundärbutylcarbinol $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$ ist. Die Gärungsamylalkohole aus Kartoffel- und Getreidesprit enthalten vorwiegend inaktiven Alkohol (MARCKWALD, *B.* **34**, 479; **35**, 1596 fand nur 13,5—22% des linksdrehenden, während nach ihm in früherer Zeit der Gehalt wesentlich größer war); ähnlich ist auch das bei der alkoh. Gärung von Eicheln erhaltene Amylalkohol-Gemisch zusammengesetzt (RUDAKOW, ALEXANDROW, *C.* **1904** I, 1481). Dagegen stellt der Amylalkohol aus Melassesprit ein Gemisch etwa gleicher Mengen der beiden Alkohole dar (M.; KAILAN, *M.* **24**, 533); dieses Mischungsverhältnis entspricht den Mengen des Leucins und Isoleucins in der Melasse (F. EHRLICH, *B.* **40**, 1044).

Bildung. Aus d-Isoleucin durch Reinzuchthefe bei Gegenwart von Rohrzucker (F. EHRLICH, *C.* **1905** II, 156; *B.* **40**, 1035, 2551; vgl. auch EFFRONT, *C.* **1905** II, 1811). Diesem Prozeß verdankt der im Fuselöl enthaltene linksdrehende Amylalkohol seine Entstehung (s. S. 397).

Darstellung. Während die Abtrennung des inaktiven Alkohols aus dem Gärungsamylalkohol bereits PASTEUR gelang, führten zahlreiche Versuche, das Sekundärbutylcarbinol zu isolieren, zunächst nur zu einer mehr oder minder vollkommenen Anreicherung desselben in dem Gemenge. Ältere Literatur darüber: PASTEUR, *C. r.* **41**, 296; *A.* **96**. 255; PEDLER, *Soc.* **21**, 74; CHAPMAN, *Soc.* **23**, 96; ERLENMEYER, HELL, *A.* **160**, 276; POPOW, *B.* **6**, 560; LEY, *B.* **6**, 1362; BAKHOVEN, *J. pr.* [2] **8**, 272; BALBIANO, *G.* **6**, 229.

Methoden zur Abtrennung der beiden Bestandteile aus dem Gärungsamylalkohol: PASTEUR, *C. r.* 41, 296; *A.* 96, 255; LE BEL, *C. r.* 77, 1021; *Bl.* [2] 21, 542; 25, 545; vgl. dazu ROGERS, *Soc.* 63, 1131. (Kritik der Methoden: MARCKWALD, *B.* 34, 479; 35, 1597.) — a) Man verwandelt den käuflichen Amylalkohol durch konzentrierte Schwefelsäure in Amylschwefelsäuren und trennt die Bariumsalze derselben durch fraktionierte Krystallisation; das aktive Salz ist ca. doppelt so löslich wie das inaktive Salz (MARCKWALD, *B.* 35, 1600); die Bariumsalze der Amylschwefelsäuren werden dann durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt (PASTEUR). Man kann auf diese Weise sowohl den inaktiven Alkohol (GUYE, GAUTIER, *Bl.* [3] 11, 1170) wie auch den linksdrehenden (s. u.) in sehr reinem Zustande erhalten. — b) Man leitet trocknen Chlorwasserstoff in den siedenden, käuflichen Amylalkohol; der inaktive Alkohol wird früher in das Chlorid übergeführt als der aktive; durch Destillation trennt man das Amylchlorid und den unveränderten Alkohol. Durch mehrmalige Wiederholung dieses Verfahrens hat man hochgradigen aktiven Alkohol gewonnen (LE BEL), welcher aber noch nicht den reinen aktiven Körper darstellte (PLIMPTON, *Soc.* 39, 332; *C. r.* 92, 531; GUYE, *A. ch.* [6] 25, 174). Die Methode erfordert eine große Menge Amylalkohol (JUST, *A.* 220, 149). Man gelangt auch zu einem hochgradigen Produkt, wenn man mehrmals in geschlossenen Röhren käuflichen Amylalkohol, der mit dem doppelten Volumen rauchender Salzsäure versetzt ist, auf 100° erhitzt und dann fraktioniert (ROGERS). Dieses Verfahren wurde von MARCKWALD weiter ausgebildet (s. u.). — c) Mit Hilfe der 3-Nitrophthalsäure-1-amylester-säuren (MARCKWALD) (s. u.).

Darstellung des reinen d-Sekundärbutylcarbinols. Die Isolierung gelang MARCKWALD und MC KENZIE (*B.* 34, 485) zuerst, indem sie ein nach der LE BEL-ROGERSschen Methode (in verbesserter Form: *B.* 37, 1039) angereichertes Präparat mit 3-Nitrophthalsäure in Gegenwart von konz. Schwefelsäure veresterten, aus dem entstandenen Gemisch der miteinander Mischkrystalle bildenden 3-Nitrophthal-1-estersäuren diejenige des aktiven Amylalkohols durch passende systematische Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff rein abschieden und sie dann durch kalte verd. Natronlauge verseiften; über die Leistungsfähigkeit dieses Verfahrens vgl.: KLAGES, SAUTTER, *B.* 37, 647; MARCKWALD, *B.* 37, 1038. Nach der Methode von PASTEUR (s. o. sub a) durch fraktionierte Krystallisation der Bariumamylsulfate (MARCKWALD, *B.* 35, 1596); als Ausgangsmaterial diente der Amylalkohol aus Melassesprit, der bereits relativ reich an aktiver Verbindung ist.

Die früher nach den angegebenen Methoden bereiteten Präparate von Sekundärbutylcarbinol enthielten, wie ihre optischen Konstanten und diejenigen der durch Oxydation daraus erhaltenen Valeriansäuren (GUYE, CHAVANNE, *C. r.* 116, 1455; ROGERS) zeigen, noch wechselnde Mengen des inaktiven Isomeren; sie dienten jedoch als Ausgangsmaterial zur Darst. vieler aktiver Amylderivate, die in der älteren Literatur beschrieben sind. Viel benutzt wurde ein käuflicher aktiver Amylalkohol, der unter dem Namen „Alkohol von CLAUDON" bekannt war, durch begrenzte Anwendung der Methode von LE BEL bereitet wird und das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -4,55^\circ$ zeigt (entsprechend etwa 75 % reinem aktivem Alkohol). Dieser Alkohol ist z. B. bei den Untersuchungen von FRANKLAND, GUYE, WALDEN, WELT u. a. verwandt worden. Noch heute wird mit Gemischen viel gearbeitet.

Eigenschaften. Eigenschaften der reinen Verbindung: Charakteristisch riechende Flüssigkeit; der Geruch reizt nicht zum Husten, ist stärker betäubend als derjenige des Isoamylalkohols. Kp: 128°. D_4^{20}: 0,816. $[\alpha]_D^{20} = -5,90^\circ$ (M., McK., *B.* 34, 490). Das Drehungsvermögen der Mischungen mit inaktivem (Iso-)Amylalkohol läßt sich nach der Mischungsregel berechnen (M., Mc K., *B.* 34, 489; 35, 1601). — [Von den folgenden Angaben beziehen sich die mit * bezeichneten sicher auf Gemische (Alkohol von CLAUDON usw.)] Dichte: DUNSTAN, THOLE, *Soc.* 93, 1818; *THORPE, JONES, *Soc.* 63, 282; CHARDIN, SIKORSKY, *C.* 1908 I, 2143. — *Das Drehungsvermögen wird beim Erhitzen zunächst kleiner, steigt aber wieder in der Nähe des Siedepunktes (GUYE, ASTON, *C. r.* 124, 196; 125, 819). Einfluß des Lösungsmittels und der Lichtart auf die Drehung: WALDEN, *B.* 38, 372, 399; $[\alpha]_V^{20} = -8,8^\circ$. Spezifische Drehung in verschiedenen Lösungsmitteln (c = 50, t = ca. 13°): $[\alpha]_V = -7,8^\circ$ (in CS_2), $-7,63^\circ$ (in Benzol), $-8,48^\circ$ (in Chloroform), $-9,5^\circ$ (in Essigsäureäthylester), $-9,41^\circ$ (in Aceton), $-9,80^\circ$ (in Methylalkohol) (W.) — *Kryoskopisches Verhalten in absol. Schwefelsäure: ODDO, SCANDOLA, *G.* 39 II, 15. *Oberflächenspannung homologer Ester des aktiven Amylalkohols: HOMFRAY, GUYE, *C.* 1904 I, 780. Viscosität: DUNSTAN, THOLE, *Soc.* 93, 1818; *THORPE, RODGER, *Transact. Royal Soc. A* 185, 541. — *Spezifische Wärme, Verdampfungswärme: LOUGUININE, *A. ch.* [7] 13, 289. *Ausdehnung: THORPE, JONES, *Soc.* 63, 282.

Durch Erhitzen im Rohr oberhalb 200° racemisiert sich der aktive Amylalkohol zur teilweise; durch Kochen mit konzentrierter Kalilauge wird sein Drehungsvermögen nicht verändert. Die vollständige Racemisation erreicht man durch Auflösen von Natrium im Amylalkohol, Vertreiben des überschüssigen Amylalkohols und Erhitzen des Natriumamylats

oberhalb 200° (Le Bel; Guye, Gautier, *Bl.* [3] **11**, 1174; Frankland, Price, *Soc.* **71**, 255). Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht Methyläthylessigsäure (Marckwald, *B.* **37**, 1045); ältere Literatur: *Pedler, *Soc.* **21**, 74; *Erlenmeyer, Hell, *A.* **160**, 282; vgl. dazu *Conrad, Bischoff, *A.* **204**, 156; *Rogers, *Soc.* **63**, 1330; *Guye, Chavanne, *C. r.* **116**, 1454. *Einw. von Chlorzink: Tissier, *A. ch.* [6] **29**, 323; vgl. auch S. 395 bei Gärungsamylalkohol.

Die im folgenden aufgeführten, durch einen Stern (*) gekennzeichneten Derivate des aktiven Amylalkohols dürfen nicht als einheitliche Präparate betrachtet werden; vgl. oben über die zu ihrer Herstellung verwendeten Präparate von „aktivem Amylalkohol“.

***Methyl-akt.-amyl-äther** $C_6H_{14}O = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. Kp_{731}: 87,5° bis 88,5°; D_4^{14}: 0,754; n_D: 1,3849 bei 20,2°; $[\alpha]_D$: +0,39° bei 18° (Guye, Chavanne, *Bl.* [3] **15**, 300).

***Äthyl-akt.-amyl-äther** $C_7H_{16}O = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. $Kp_{725,7}$: 107,5° bis 109°; D_4^{18}: 0,759; n_D: 1,3900 bei 19,9°; $[\alpha]_D$: +0,61° bei 18° (G., Ch., *Bl.* [3] **15**, 302).

***Propyl-akt.-amyl-äther** $C_8H_{18}O = C_3H_7\cdot O\cdot C_5H_{11}$. Kp_{729}: 125—127°; D_4^{18}: 0,783; n_D: 1,3994 bei 20,2°; $[\alpha]_D$: +0,90° bei 18° (Guye, Chavanne, *Bl.* [3] **15**, 303).

***n-Butyl-akt.-amyl-äther** $C_9H_{20}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. $Kp_{729,5}$: 148—152°; D_4^{22}: 0,798; n_D: 1,4077 bei 20,6°; $[\alpha]_D$: +1,33° bei 22° (Guye, Chavanne, *Bl.* [3] **15**, 303).

***Isobutyl-akt.-amyl-äther** $C_9H_{20}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. $Kp_{729,5}$: 145—147°; D_4^{22}: 0,773; $n_D^{20,3}$: 1,4008; $[\alpha]_D^{22}$: +0,96° (Guye, Chavanne, *Bl.* [3] **15**, 304).

***Di-akt.-amyl-äther** $C_{10}H_{22}O = [(CH_3)(C_2H_5)CH\cdot CH_2]_2O$. Kp: 169°; D: 0,774; α_D: +0,49° (l = 50 mm) (Guye, Gautier, *Bl.* [3] **11**, 1177; vgl. Rosanow, *Am. Soc.* **28**, 526; *Ph. Ch.* **56**, 567).

***Schwefligsäure-di-akt.-amylester** $C_{10}H_{22}O_3S = [(CH_3)(C_2H_5)CH\cdot CH_2\cdot O]_2SO$. *B.* Aus akt.-Amylalkohol und $SOCl_2$ (Tschugajew, *B.* **31**, 1781). — Kp_{15}: 127°. $[\alpha]_D$ = +4,03°. D_4^{20}: 0,9841.

Mono-d-amylester der Schwefelsäure, d-Amylschwefelsäure $C_5H_{12}O_4S = (CH_3)(C_2H_5)CH\cdot CH_2\cdot O\cdot SO_3H$. *B.* Durch Vermischen von 500 ccm Amylalkohol aus Melassesprit mit 300 ccm konz. Schwefelsäure, Überführen des nach 1-tägigem Stehen erhaltenen Gemisches in die Ba-Salze und fraktioniertes Krystallisieren der letzteren, wobei sich das beigemengte Salz der Isoamylschwefelsäure in den Mutterlaugen ansammelt (Pasteur, *A.* **96**, 256; Marckwald, *B.* **35**, 1598; **37**, 1042). — $Ba(C_5H_{11}O_4S)_2 + 2H_2O$. Zersetzt sich beim Trocknen bei 95° in geringem Grade; verliert im Exsiccator über $CaCl_2$ 1 Mol. Wasser. 100 Tle. Wasser von 20,5° lösen 29,1 Tle. Salz (M., Nolda, *B.* **42**, 1586). $[\alpha]_D$: ca. +2,6° (unabhängig von der Konzentration der wäßr. Lösung).

***Akt.-Amylmercaptan** $C_5H_{12}S = (CH_3)(C_2H_5)CH\cdot CH_2\cdot SH$. *B.* Durch Erwärmen von akt.-Amyljodid mit alkoh. KSH-Lösung (Chardin, Sikorsky, *C.* **1908** I, 2143; vgl. Brjuchonenko, *J. pr.* [2] **59**, 46, 596). — Kp_{765}: 117,4—117,6°; D^{13}: 0,8483; D^{117}: 0,7565; $[\alpha]^{13}$ +3.49°; $[\alpha]_D^{117}$: +2,04° (Ch., S.).

***Methyl-akt.-Amyl-sulfid** $C_6H_{14}S = CH_3\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. Kp_{751}: 138—139°. D_0^{19}: 0,84. $[\alpha]_D$: +12,30° (Br., *J. pr.* [2] **59**, 46, 596).

***Äthyl-akt.-amyl-sulfid** $C_7H_{16}S = C_2H_5\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. Kp_{752}: 158—159°; D_0^{11}: 0,836; [α] +13,75° (Br., *J. pr.* [2] **59**, 46, 596).

***Methyl-äthyl-akt.-amyl-sulfoniumjodid, Methyl-äthyl-akt.-amyl-sulfinjodid** $C_8H_{19}IS = (C_5H_{11})(C_2H_5)(CH_3)S\cdot I$. *B.* Durch Vereinigung von Äthylamylsulfid mit Methyljodid oder von Methylamylsulfid mit Äthyljodid (Br., *B.* **31**, 3179). — $[\alpha]_D^{19}$: +13,91° in 28%iger wäßr. Lösung.

***Di-akt.-amyl-sulfid** $C_{10}H_{22}S = [(CH_3)(C_2H_5)CH\cdot CH_2]_2S$. Kp_{18}: 95—98°; D_0^{20}: 0,8362; $[\alpha]_D^{20}$: +24,52° (Brjuchonenko, *J. pr.* [2] **59**, 47, 596).

***Di-akt.-amyl-sulfoxyd** $C_{10}H_{22}OS = [(CH_3)(C_2H_5)CH\cdot CH_2]_2SO$. *B.* Aus Di-akt.-amylsulfid mittels kalter rauchender Salpetersäure (Hilditch, *Soc.* **93**, 1619). — Farblose Prismen (aus niedrig siedendem Petroläther). F: 40°. Gibt in Eisessig mit $KMnO_4$ Diamylsulfon.

***Di-akt.-amyl-sulfon** $C_{10}H_{22}O_2S = [(CH_3)(C_2H_5)CH\cdot CH_2]_2SO_2$. *B.* Aus Di-akt.-amylsulfoxyd in kaltem Eisessig durch gepulvertes $KMnO_4$ (Hilditch, *Soc.* **93**, 1619). — Farblose Nadeln (aus niedrig siedendem Petroläther). F: 29—30°.

***Di-akt.-amyl-disulfid** $C_{10}H_{22}S_2 = [(CH_3)(C_2H_5)CH\cdot CH_2]_2S_2$. Kp_{10}: 120—122°; D_0^{20}: 0,923; $[\alpha]_D$: +72,48° (Br., *J. pr.* [2] **59**, 47, 596).

b) *Rechtsdrehender oder l-Amylalkohol* $C_5H_{12}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Einwirkung einer Schimmelpilzkultur auf wäßr. Lösung eines racemisierten, durch Gärung erhaltenen Sekundärbutylcarbinols erhielt LE BEL (*C. r.* **87**, 215; *Bl.* [2] **31**, 104) eine Lösung, die reich an rechtsdrehendem Alkohol war. — Gibt ein linksdrehendes Jodid.

c) *Inaktive Form des aktiven Amylalkohols, d.l-Sekundärbutyl-carbinol* $C_5H_{12}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen des aus dem linksdrehenden Alkohol dargestellten Natriumamylats während drei Stunden im geschlossenen Rohr auf 206° (Kochen mit Ätznatron bewirkt die Racemisation nicht); auf diese Weise wurde von FRANKLAND, PRICE, *Soc.* **71**, 255 die inaktive Form im Gemisch mit dem aus dem Fuselöl stammenden Isobutylcarbinol erhalten. Beim Behandeln von Tiglinaldehyd $CH_3\cdot CH:C(CH_3)\cdot CHO$ mit Essigsäure und Eisen (HERZIG, *M.* **3**, 123; LIEBEN, ZEISEL, *M.* **7**, 60). Aus Methyläthylessigsäureamid, Natrium und Alkohol, neben dem entsprechenden Amin (SCHEUBLE, LÖBL, *M.* **25**, 1097). Man behandelt sek.-Butylbromid in Äther, dem zur Mäßigung der Reaktion etwas CS_2 zugesetzt ist, mit Mg und fügt zu der gebildeten Lösung von sek.-Butylmagnesiumbromid die theoretische Menge sorgfältig getrockneten Polyoxymethylens; Ausbeute 73% (FREUNDLER, *C. r.* **141**, 831; *Bl.* [3] **35**, 110). — Kp: 128,7° (korr.) bei 742,3 mm (auf 0° reduziert) (L., Z.); Kp_{740}: 128° (FR.). D_0^0: 0,8341; D_{20}^{20}: 0,8179 (L., Z.). Viscosität: DUNSTAN, THOLE, *Soc.* **93**, 1818. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch: Methyläthylessigsäure, Ameisensäure und Methyläthylketon (L., Z.); bei gemäßigter Einw. in einer CO_2-Atmosphäre wird Methyläthylacetaldehyd erhalten (NEUSTÄDTER, *M.* **27**, 884).

d.l-Amylschwefelsäure $C_5H_{12}O_4S = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot SO_3H$. *B.* Aus inaktivem Sekundärbutylcarbinol mittels konz. Schwefelsäure (MARCKWALD, NOLDA, *B.* **42**, 1586). — $Ba(C_5H_{11}O_4S)_2 + 2H_2O$. Krystalle; zersetzt sich in geringem Grade beim Trocknen bei 95°; verliert im Exsiccator über $CaCl_2$ 1 Mol. Wasser. 100 Tle. Wasser von 20,5° lösen 29,1 Tle. Salz. Bildet mit dem Barium-Salz der d-Amylschwefelsäure in allen Verhältnissen Mischkrystalle, welche die gleiche Löslichkeit wie die Bestandteile zeigen. Gibt mit isoamylschwefelsaurem Barium Mischkrystalle, welche die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie die Mischkrystalle aus d-amylschwefelsaurem Barium und isoamylschwefelsaurem Barium zeigen.

5. *2-Methyl-butanol-(2), Dimethyl-äthyl-carbinol, tert.-Amylalkohol, Amylenhydrat* $C_5H_{12}O = (CH_3)_2C(OH)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Propionylchlorid und Zinkdimethyl (POPOW, *A.* **145**, 292; ERMOLAJEW, *Z.* **1871**, 275; WISCHNEGRADSKI, *A.* **190**, 336). Aus Butylenoxyd $CH_3\cdot\overbrace{CH\cdot CH}^{O}\cdot CH_3$ und Methylmagnesiumbromid (HENRY, *C. r.* **145**, 406). Beim Behandeln der Chlorzink-Verbindungen des Trimethyläthylens oder des asymm.-Methyl-äthyl-äthylens mit Wasser (KONDAKOW, Ж. **25**, 354; *B.* **26**, Ref. 1012). Beim Erwärmen von $(CH_3)_2C\cdot CH_2\cdot NH_3Cl$, gelöst in Wasser, mit $AgNO_2$ (TISSIER, *A. ch.* [6] **29**, 335; FREUND, LENZE, *B.* **24**, 2519). Entsteht neben Trimethylacrylsäure bei der Destillation von Trimethyläthylenmilchsäure mit verdünnter Schwefelsäure (GILJAROW, Ж. **28**, 508). — *Darst.* Man behandelt Fuselölamylen in der Kälte mit Schwefelsäure (Gemisch gleicher Volume H_2SO_4 und H_2O), neutralisiert mit KOH und destilliert (WISCHNEGRADSKI, *A.* **190**, 332; vgl. OSIPOW, *B.* **8**, 1242).

Flüssig. Erstarrt in einer Kältemischung zu Nadeln. F: —12° (W., *A.* **190**, 334, 336). Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Druck: TAMMANN, *Ann. d. Physik* [N. F.] **66**, 487. $Kp_{764,3}$: 102,5° (korr.) (W., *A.* **190**, 336); $Kp_{753,2}$: 101,6—102° (SCHIFF, *A.* **220**, 102). D_0^0: 0,827; D_0^{19}: 0,812 (W., *A.* **190**, 334, 336); $D_4^{101,6}$: 0,7241 (SCH., *A.* **220**, 102); D_{15}^{15}: 0,81438; D_{25}^{25}: 0,80689 (PERKIN, *J. pr.* [2] **31**, 510). Ausdehnung: THORPE, JONES, *Soc.* **63**, 281. Amylenhydrat löst sich in 8 Tln. Wasser (Deutsches Arzneibuch, 5 Ausgabe [1910], S. 50). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: W. BILTZ, *Ph. Ch.* **29**, 256; in absoluter Schwefelsäure: ODDO, SCANDOLA, *G.* **39** II, 18. Mol. Siedepunktserhöhung: 24,6 (BECKMANN, FUCHS, GERNHARDT, *Ph. Ch.* **18**, 511). Capillaritätskonstante: SCHIFF, *A.* **223**, 71. Oberflächenspannung: TRAUBE, *B.* **42**, 2186. Viscosität: THORPE, RODGER, *Transact. Royal Soc. A* **185**, 545; vgl. BRILLOUIN, *A. ch.* [8] **18**, 209. Verbrennungswärme für dampfförmiges Dimethyläthylcarbinol bei konstantem Druck: 810,45 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 343), 791,5 Cal. (SUBOW, *C.* **1899** I, 586). Spezifische Wärme. Verdampfungswärme: LOUGUININE, *A. ch.* [7] **13**, 289. Kritische Temperatur: BROWN.

Soc. **89**, 313. Magnetische Rotation: PERKIN, *J. pr.* [2] **31**, 510. Magnetische Suszeptibilität: HENRICH, *C.* **1900** II, 156; PASCAL, *Bl.* [4] **5**, 1118. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 308; **9**, 133.

Dimethyl-äthyl-carbinol bleibt beim Durchleiten durch ein auf 660—700° erhitztes Rohr größtenteils unverändert, bei 750—800° zersetzt es sich hauptsächlich unter Bildung von Alkylen und Wasser (IPATJEW, *B.* **34**, 600). In Gegenwart von Al_2O_3 erfolgt schon bei 380° Zerfall in Wasser, Trimethyl-äthylen und gem.-Methyl-äthyl-äthylen (IPATJEW, *B.* **36**, 2002). Durch Überleiten über $AlPO_4$ erfolgt bei 300—350° Zersetzung in Wasser und Trimethyl-äthylen (SENDERENS, *C. r.* **144**, 1110; *Bl.* [4] **1**, 693). Zersetzung bei hohen Temperaturen und Drucken in Gegenwart von Tonerde: IPATJEW, *B.* **37**, 3001; *C.* **1904** II, 1021; in Gegenwart von Eisen: IPATJEW, *B.* **37**, 2980; *C.* **1904** II, 1020. Liefert beim Überleiten über reduziertes Kupfer von 300° an Trimethyl-äthylen und Wasser. Ebenso wirkt Nickel bei 220—230° (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **136**, 986). — Entflammungstemperatur: RAIKOW, *Ch. Z.* **26**, 437. Bei der Oxydation mit Chromsäure entstehen Aceton und Essigsäure (WISCHNEGRADSKI, *A.* **190**, 335, 337). — Die Einw. von Chlor im diffusen Licht bei gewöhnlicher Temperatur verläuft folgendermaßen: $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3 + Cl_2 = (CH_3)_2CCl\cdot CHCl\cdot CH_3 + H_2O$; $(CH_3)_2CCl\cdot CHCl\cdot CH_3 = (CH_3)_2C{:}CCl\cdot CH_3 + HCl$; $(CH_3)_2C{:}CCl\cdot CH_3 + Cl_2 = (CH_3)_2CCl\cdot CCl_2\cdot CH_3$; $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3 + HCl = (CH_3)_2CCl\cdot CH_2\cdot CH_3$. In direktem Sonnenlicht reagiert Chlor unter starker Erhitzung des Alkohols; wird gekühlt, so resultiert überwiegend $(CH_3)_2CCl\cdot CHCl\cdot CH_3$ (BROCHET, *A. ch.* [7] **10**, 381). Beim Einleiten von Chlor in siedendes Dimethyläthylcarbinol entstehen $(CH_3)_2CCl\cdot CH_2\cdot CH_3$, $(CH_3)_2C{:}CCl\cdot CH_3$, $(CH_3)_2CCl\cdot CHCl\cdot CH_3$ und $(CH_3)_2CCl\cdot CCl_2\cdot CH_3$ (BR.). Mit Brom entsteht bei ca. 50° $(CH_3)_2CBr\cdot CHBr\cdot CH_3$ neben wenig $CH_3\cdot CBr(CH_2Br)\cdot C_2H_5$, $(CH_3)_2CBr\cdot C_2H_5$ und $C_5H_9Br_3$ (IPATJEW, *J. pr.* [2] **53**, 266; vgl. HENRY, *C.* **1906** II, 1109; *R.* **26**, 119, 123). — Löst sich in konz. Salpetersäure unter Bildung von Nitro-trimethyläthylen $(CH_3)_2C{:}C(NO_2)\cdot CH_3$ (HAITINGER, *M.* **2**, 290). Durch Zugabe von konz. Salpetersäure zur essigsauren Lösung von Dimethyläthylcarbinol entsteht eine flüssige Nitroverbindung $C_5H_{10}(OH)\cdot NO_2$ (s. u.) und $(CH_3)_2C(OH)\cdot C({:}NOH)\cdot CH_3$ (s. Syst. No. 113) (KONOWALOW, *C.* **1901** I, 995). Erwärmt man Dimethyläthylcarbinol mit verdünnter Salpetersäure (D: 1,075), so entsteht C_5H_{10} (K.). — Die Natriumverbindung liefert beim Erhitzen mit Kalikalk kein Amylen, sondern Methan, Wasserstoff, Carbonat und Propionat (NEF, *A.* **318**, 174). — Dimethyl-äthyl-carbinol zerfällt beim Erhitzen mit wenig CH_3I auf 218—250° in Trimethyl-äthylen und Wasser (WOLKOW, Ж. **21**, 334). Geschwindigkeit der Veresterung mit Trichloressigsäure: MICHAEL, WOLGAST, *B.* **42**, 3167.

Dimethyl-äthyl-carbinol paart sich im Organismus des Kaninchens mit Glykuronsäure (THIERFELDER, v. MERING, *H.* **9**, 511). — Es wird unter der Bezeichnung „Amylenum hydratum" oder „Amylenhydrat" als Schlafmittel verwendet (vgl.: v. MERING, *P. C. H.* **28**, 339; S. FRÄNKEL, „Die Arzneimittel-Synthese", 3. Aufl. [Berlin 1912], S. 480). — Prüfung: Deutsches Arzneibuch, 5. Ausgabe [1910], S. 50.

$Al(O\cdot C_5H_{11})_3$. *B.* Man läßt Dimethyl-äthyl-carbinol mit amalgamiertem Aluminium einen Sommer lang in der Sonne stehen (TISCHTSCHENKO, *C.* **1900** I, 10). — Krystalle. F: 199° bis 200°. Leicht löslich in Benzol und Toluol.

Verbindung $C_5H_{11}O_3N = C_5H_{10}(OH)\cdot NO_2$. *B.* Man löst Dimethyl-äthyl-carbinol in Essigsäure und fügt langsam konz. Salpetersäure hinzu; daneben entsteht die Verbindung $(CH_3)_2C(OH)\cdot C({:}NOH)\cdot CH_3$ und zuweilen auch Amylennitrosat (M. KONOWALOW, *C.* **1901** I, 995). — Öl.

Methyl-tert.-amyl-äther $C_6H_{14}O = CH_3\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Beim 4-stdg. Erhitzen eines Gemisches von 96 g Trimethyläthylen, 190 g Methylalkohol und 24 g Schwefelsäure auf 95° (REYCHLER, *C.* **1907** I, 1125).

Äthyl-tert.-amyl-äther $C_7H_{16}O = C_2H_5\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus $(CH_3)_2CH\cdot CHBr\cdot CH_3$ (REBOUL, TRUCHOT, *Z.* **1867**, 439) oder $(CH_3)_2CH\cdot CHI\cdot CH_3$ (KONDAKOW, Ж. **19**, 301) und $C_2H_5\cdot ONa$. Aus $(CH_3)_2CI\cdot C_2H_5$ und alkoholfreiem $C_2H_5\cdot ONa$ (KONDAKOW). — Kp: 102° bis 103° bei 742 mm. Spez. Gew.: 0,759 bei 21° (R., T.), 0,7785 bei 0°, 0,751 bei 18° (K.). — Kalte rauchende Jodwasserstoffsäure bewirkt Spaltung unter Bildung von C_2H_5I und $(CH_3)_2CI\cdot C_2H_5$.

Dimethyläthylcarbinol-nitrit, tert.-Amyl-nitrit $C_5H_{11}O_2N = (CH_3)_2C(C_2H_5)\cdot O\cdot NO$. *B.* Aus Glycerinnitrit und Dimethyläthylcarbinol (BERTONI, *G.* **16**, 515). — Flüssig. Kp: 92—93°. Spez. Gew.: 0,9033 bei 0°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Glycerin.

1-Chlor-2-methyl-butanol-(2), Methyläthylglykol-chlorhydrin $C_5H_{11}OCl = CH_2Cl\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von $C_2H_5\cdot MgBr$ auf Chloraceton und Zers. des Re-

aktionsproduktes mit Wasser; Ausbeute 72% (TIFFENEAU, *C. r.* 134, 775; FOURNEAU, TIFFENEAU, *C. r.* 145, 437). Als Nebenprodukt entsteht der Alkohol $(C_2H_5)(CH_3)CH\cdot CH(OH)$ $CH_2\cdot CH_3$. — Kp: 152—153°. D°: 1,068. Geht bei der Einw. von KOH in das asymm. Methyläthyläthylenoxyd über.

3-Chlor-2-methyl-butanol-(2), Trimethylglykol-chlorhydrin, Trimethyläthylenchlorhydrin $C_5H_{11}OCl = (CH_3)_2C(OH)\cdot CHCl\cdot CH_3$. *B.* Durch Anlagerung von unterchloriger Säure an Trimethyläthylen (MOKIJEWSKI, *C.* 1899 I, 589; KRASSUSKI, *C.* 1901 I, 995). Aus α-Chlorpropionsäureäthylester und $CH_3\cdot MgBr$ (HENRY, *C.* 1906 II, 1178; *R.* 26, 420 Anm.). Aus Methyl-α-chloräthyl-keton $CH_3\cdot CO\cdot CHCl\cdot CH_3$ und $CH_3\cdot MgBr$ (FOURNEAU, TIFFENEAU, *C. r.* 145, 439). — Kp: 141—142°; D_0^0: 1,0546; $D_4^{4,5}$: 1,0356 (K.). Kp: 141°; D_0^0: 1,0562; D_{20}^{20}: 1,0355 (M.). Kp: 141°; D°: 1,053 (F., T.). Löslich in 15—16 Tln. Wasser bei Zimmertemperatur (K.). — Bei der Destillation über P_2O_5 entsteht $(CH_3)_2C:CCl\cdot CH_3$ (K.). Durch Erhitzen mit Wasser auf 140° oder durch Erhitzen für sich auf 155° entsteht Methyl-isopropyl-keton, beim Erhitzen mit Wasser in Gegenwart von PbO dagegen Trimethyl-äthylenoxyd (K., *C.* 1902 II, 19). Liefert bei der Einw. von KOH Trimethyläthylenoxyd (H.; F., T.). Bildet bei der Einw. von 6 Mol.-Gew. NH_3 in 33%iger wäßr. Lösung Aminoäthyl-dimethyl-carbinol $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$ unter intermediärer Bildung von Trimethyläthylenoxyd (KRASSUSKI, *C. r.* 146, 238; *C.* 1908 II, 580).

4-Chlor-2-methyl-butanol-(2) $C_5H_{11}OCl = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus β-Chlorpropionsäureester und $CH_3\cdot MgBr$ (HENRY, *C. r.* 142, 133; *C.* 1906 II, 1178). — Kp: 166°. — Wird von rauchender Chlorwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temp. in $(CH_3)_2CCl\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$ verwandelt.

1.2¹-Dichlor-2-methyl-butanol-(2), Bischlormethyl-äthyl-carbinol $C_5H_{10}OCl_2 = (CH_2Cl)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus symm. Dichloraceton und $C_2H_5\cdot MgBr$ (BAYER & Co., D. R. P. 168941; *C.* 1906 I, 1471; HENRY, *C. r.* 142, 132; *C.* 1906 II, 1178). — Aromatisch riechendes Öl. Kp_{15}: 77° (B. & Co.); Kp: 189° (H.).

3-Brom-2-methyl-butanol-(2), Trimethylglykol-bromhydrin, Trimethyläthylenbromhydrin $C_5H_{11}OBr = (CH_3)_2C(OH)\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus Trimethyläthylen und HBrO (MOKIJEWSKI, *C.* 1899 I, 591). — Kp_{12}: 45—46°. D_0^0: 1,4104; D_0^{20}: 1,3821. — Gibt bei der Einw. von Zinkstaub in Alkohol Trimethyläthylen.

1.2¹-Dijod-2-methyl-butanol-(2), Bisjodmethyl-äthyl-carbinol $C_5H_{10}OI_2 = (CH_2I)_2$ $C(OH)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus symm. Dijodaceton und $C_2H_5\cdot MgBr$ (BAYER & Co., D. R. P. 168941; *C.* 1906 I, 1471). — Kp_{12}: 103—104°.

Salpetrigsäureester des 3-Nitroso-2-methyl-butanols-(2), Blaues flüssiges Trimethyläthylen-nitrosit $C_5H_{10}O_3N_2 = (CH_3)_2C(O\cdot NO)\cdot CH(CH_3)\cdot NO$. (Zur Konstitution vgl.: J. SCHMIDT, *B.* 35, 2327, 3737; 36, 1765; HANTZSCH, *B.* 35, 2978, 4120.) — *Darst.* Durch Einleiten von salpetriger Säure in eine auf 0° abgekühlte Mischung von 20 g Trimethyläthylen und 60 ccm Äther, 10—12maliges Durchschütteln der blaugrünen Flüssigkeit mit Wasser, Trocknen mit Natriumsulfat und Verdampfen des Äthers (J. SCHMIDT, *B.* 35, 2327). Durch Erwärmen von Bis-trimethyläthylennitrosit auf 75° (J. SCH., *B.* 35, 2331). — Tief blaues, leicht flüchtiges und zersetzliches Öl. Nicht unzersetzt destillierbar. Sehr wenig löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser, sonst sehr leicht löslich. — Gibt mit Phenol + konz. Schwefelsäure eine dunkelrote Flüssigkeit, die sich in Wasser mit violettroter Farbe löst und beim Übersättigen mit Alkali schmutzig grün wird. Spaltet bei der Reduktion leicht NH_3 ab. Wird von überschüssiger salpetriger Säure zu Trimethyläthylen-nitrosat oxydiert. Polymerisiert sich innerhalb einiger Tage zum Bis-trimethyläthylennitrosit (s. u.). Wird von verd. Alkali in das Oxim $(CH_3)_2C(O\cdot NO)\cdot C(CH_3):N\cdot OH$ (s. Syst. No. 113) umgelagert.

Bis-trimethyläthylennitrosit $C_{10}H_{20}O_6N_4 = [(CH_3)_2C(O\cdot NO)\cdot CH(CH_3)\cdot NO]_2$. *B.* Durch mehrtägiges Aufbewahren von frisch dargestelltem Trimethyläthylen-nitrosit in einem dunklen, mit Kali und Schwefelsäure beschickten Exsiccator bei 5—10° (J. SCHMIDT, *B.* 35, 2330). — Nadeln. Schmilzt bei 75—76° zu einer tiefblauen Flüssigkeit, zersetzt sich gegen 130° unter Gasentwicklung. Schwer löslich in kaltem Äther, Alkoholen, Eisessig, leichter in Aceton, Essigester, Benzol. — Gibt mit Phenol + Schwefelsäure eine grünrote, nach Zusatz von Wasser braunrote Lösung; der so entstandene Farbstoff ist in starkem Alkali mit brauner, in ganz verd. Alkali mit blauer Farbe löslich. Dissoziiert beim Schmelzen und Lösen (in Eisessig und Chloroform schneller als in Essigester oder Aceton) in die monomolekulare Verbindung. Wird von verd. Alkali in das Oxim $(CH_3)_2C(O\cdot NO)\cdot C(CH_3)$: $N\cdot OH$ umgelagert.

Trimethyläthylenisonitrosit $C_5H_{10}O_3N_2 = (CH_3)_2C(O\cdot NO)\cdot C(:NOH)\cdot CH_3$ s. Syst. No. 113.

Salpetersäureester des 3-Nitroso-2-methyl-butanols-(2), Trimethyläthylen-nitrosat $C_5H_{10}O_4N_2 = (CH_3)_2C(O\cdot NO_2)\cdot CH(CH_3)\cdot NO$. (Zur Konstitution vgl. auch J. SCHMIDT,

B. **36**, 1765.) — *B.* Durch Einleiten von Stickstoffdioxyd in eine stark gekühlte Lösung von 20 g Trimethyläthylen in 60 ccm Äther, Abfiltrieren der grünen Lösung von den sich abscheidenden Krystallen des Bis-trimethyläthylennitrosats, 10—12-maliges Waschen mit Wasser, Trocknen mit Natriumsulfat und Eindunsten (J. Schmidt, *B.* **35**, 2338). — Blaugrüne Flüssigkeit. Nicht unzersetzt destillierbar. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, sonst sehr leicht löslich. — Gibt die Liebermannsche Reaktion. Löst sich in Alkalien langsam mit rotgelber Farbe.

Bis-trimethyläthylennitrosat („Amylennitrit", „Amylennitrosat" der älteren Literatur) $C_{10}H_{20}O_6N_4$ = $[(CH_3)_2C(O\cdot NO_2)\cdot CH(CH_3)\cdot NO]_2$. (Zur Konstitution vgl. J. Schmidt, *B.* **35**, 2336.) — *B.* Aus Amylen und NO_2 (Guthrie, *A.* **116**, 248; **119**, 84). Man trägt allmählich 7,5 ccm Salpetersäure (spez. Gew.: 1,385) in ein im Kältegemisch befindliches Gemenge aus 11 ccm Trimethyläthylen, 15 ccm Isoamylnitrit und 10 ccm Eisessig ein (Wallach, *A.* **245**, 243; **248**, 162; vgl. J. Schmidt, *B.* **35**, 2339). Aus Trimethyläthylen und N_2O_5 (Demjanow, *C.* **1899** I, 1064). — Farblose monokline (Krantz, *A.* **248**, 163) Krystalle. Schmilzt bei 98—99° unter Depolymerisation zu einer blaugrünen Flüssigkeit und zersetzt sich alsbald. Schwer löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, leichter in Benzol, Aceton. — Gibt mit Phenol + konz. Schwefelsäure eine tiefdunkelrote, nach dem Verd. mit Wasser und Alkalisieren intensiv grüne Flüssigkeit. Seine Lösungen färben sich von etwa 30° ab blaugrün, bei 60° ist das Maximum der Färbung, mithin auch der Dissoziation in die monomolekulare Verbindung, erreicht; beim Erkalten werden die Lösungen wieder farblos unter Rückbildung der dimolekularen Form (J. Sch., *B.* **35**, 2339). Unlöslich in Alkalien (Wallach, *A.* **241**, 295). Mit Zinn und Salzsäure tritt aller Stickstoff als Ammoniak aus (vgl. W., *A.* **241**, 294). Beim Erhitzen mit Wasser auf 100° entstehen salpetrige Säure und Amylnitrat. Liefert beim Erwärmen mit der doppelten theoretischen Menge Natriummethylat auf dem Wasserbade Methyl-methoxyisopropyl-ketoxim (J. Schmidt, Austin, *B.* **35**, 3722). Natriumäthylat erzeugt drei isomere Oxime C_5H_9: NOH (W., *A.* **262**, 339). Alkoholische Lösung von KCN bildet KNO_3 und das Nitril $CH_3\cdot C$(:NOH)$\cdot C(CH_3)_2\cdot CN$ (W., *A.* **248**, 169). Mit Acetessigester und $C_2H_5\cdot ONa$ entsteht ein Körper $C_{11}H_{19}O_4N$ (W., *A.* **241**, 307). Verbindet sich mit Basen unter Austritt von HNO_3; so entsteht z. B. mit Diäthylamin HO·N:$C_5H_9\cdot N(C_2H_5)_2$, mit Anilin HO·N:$C_5H_9\cdot$ NH·C_6H_5 (W., *A.* **241**, 296).

Salpetersäureester des 3-Brom-3-nitroso-2-methyl-butanols-(2), Brom-trimethyläthylen-nitrosat $C_5H_9O_4N_2Br$ = $(CH_3)_2C(O\cdot NO_2)\cdot CBr(NO)\cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten der nicht getrockneten Gase aus As_2O_3 + konz. Salpetersäure in gut gekühltes Brom-trimethyl-äthylen (J. Schmidt, Austin, *B.* **36**, 1769). — Hellblaue gefiederte Nadeln (aus Ligroin). Zersetzt sich oberhalb 140° unter Oxydation zur Nitroverbindung. Sehr flüchtig; riecht stechend. Leicht löslich (außer in Ligroin) mit intensiv blauer Farbe. — Beim Erwärmen mit Phenol + konz. Schwefelsäure entsteht eine blaue, nach Zusatz von Wasser rote Flüssigkeit, die beim Übersättigen mit Alkali blaugrün wird. Spaltet mit KOH Kaliumnitrat ab. Bei der Reduktion entsteht NH_3 neben Spuren einer organischen Base.

Salpetersäureester des 3-Brom-3-nitro-2-methyl-butanols-(2) $C_5H_9O_5N_2Br$ = $(CH_3)_2C(O\cdot NO_2)\cdot CBr(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Salpetersäureester des 3-Brom-3-nitroso-2-methyl-butanols-(2) durch Autooxydation beim Schmelzen, durch Oxydieren der siedenden Acetonlösung mit $KMnO_4$ oder durch Zufügen von Natriumäthylat zur heißen alkoh. Lösung (J. Schm., A., *B.* **36**, 1772). — Prismen aus Alkohol. Schmilzt bei 226° unter Entwicklung nitroser Gase. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig.

6. ***2-Methyl-butanol-(3), Methyl-isopropyl-carbinol, sek.-Isoamylalkohol*** $C_5H_{12}O$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-isopropyl-keton und Natriumamalgam (Münch, *A.* **180**, 339). Aus 3-Amino-2-methyl-butan durch salpetrige Säure (Traschatti, *G.* **29** II, 98). Aus Chloracetylchlorid und 3 Mol. $CH_3\cdot MgBr$ in äther. Lösung (Henry, *C. r.* **145**, 24). Aus Bromacetylbromid (Winogradow, *A.* **191**, 125) oder Chloracetylchlorid (Bogomoletz, *A.* **209**, 86) und Zinkdimethyl. Aus Chloraceton und 2 Mol. $CH_3\cdot MgBr$ in äther. Lösung (Henry, *C. r.* **145**, 24; Fourneau, Tiffeneau, *C. r.* **145**, 438). Aus Isobutylenoxyd und $CH_3\cdot MgBr$ in äther. Lösung (Henry, *C. r.* **145**, 21). — Siedet bei 112,5° (Wischnegradski, *A.* **190**, 339), 113—114° (H., *C. r.* **145**, 22). Spez. Gew.: 0,833 bei 0°, 0,819 bei 19° (Wisch.). — Wird durch konzentrierte Schwefelsäure oder schwache Jodwasserstoffsäure in Trimethyläthylen und Wasser gespalten und liefert daher mit PCl_5 oder HI Derivate des tertiären Amylalkohols. Chromsäure oxydiert zu Kohlensäure, Essigsäure, Aceton und Methylisopropylketon (Wisch.).

2-Chlor-2-methyl-butanol-(3) $C_5H_{11}OCl = (CH_3)_2CCl \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Durch Anlagerung von HCl an Trimethyläthylenoxyd (HENRY, *C. r.* **144**, 310; *C.* **1907** II, 446; *R.* **26**, 430). — Bildet bei der Einw. von $CH_3 \cdot MgBr$ Dimethyl-isopropyl-carbinol.

Isobutyläther des 2-Chlor-2-methyl-butanols-(3), Isobutyl-sek.-isoamyl-äther $C_9H_{19}OCl = (CH_3)_2CCl \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus der Verbindung $(CH_3)_2CCl \cdot CHCl \cdot OC_4H_9$ und $CH_3 \cdot MgBr$, wobei erstere im Überschuß sein muß (HENRY, *C. r.* **144**, 310; *C.* **1907** II, 445; *R.* **26**, 421). — Flüssigkeit von sehr kräftigem Geruch. Kp_{756}: 178—179°. D^{20}: 0,9048. n: 1,42711.

4.4.4-Trichlor-2-methyl-butanol-(3), Trichlormethyl-isopropyl-carbinol $C_5H_9OCl_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$. *B.* Aus Isobutyraldehyd durch Kondensation mit Chloroform in Gegenwart von Kalk und Kali (JOZITSCH, Ж. **29**, 104; *C.* **1897** I, 1014). — Nicht rein erhalten. Kp_{30}: 190—191°. — Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° entsteht α-Oxyisovaleriansäure, durch Oxydation mit Chromsäure-Mischung Trichlormethyl-isopropyl-keton, durch Einwirkung von 10%iger Kalilauge α-Chlorisovaleriansäure $(CH_3)_2CH \cdot CHCl \cdot CO_2H$, Isobutyraldehyd und $CHCl_3$.

1.2-Dibrom-2-methyl-butanol-(3), Methyl-dibromisopropyl-carbinol $C_5H_{10}OBr_2 = CH_2Br \cdot CBr(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-isopropenyl-carbinol $C_5H_{10}O$ und Brom (KONDAKOW, Ж. **17**, 298). — Flüssig.

4-Nitro-2-methyl-butanol-(3), Nitromethyl-isopropyl-carbinol $C_5H_{11}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NO_2$. *B.* Entsteht aus Nitromethan und Isobutyraldehyd (HENRY, *C.* **1897** II, 337). — Farblose Flüssigkeit von schwachem Aldehydgeruch und bitterem, später zum Brechen reizenden Geschmack. Kp_{40}: 120—123°. D^{14}: 1,096.

7. ***2-Methyl-butanol-(4), Isobutylcarbinol, prim.-Isoamylalkohol, Isoamylalkohol*** $C_5H_{12}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$.

Das Isobutylcarbinol ist ein Hauptbestandteil der Fuselöle (s. S. 396), die als Nebenprodukte normal verlaufender, durch Hefe eingeleiteter alkoholischer Gärungen entstehen. Das aus den Fuselölen durch Fraktionierung erhaltene (vgl. DUMAS, *A.* **13**, 80; MEDLOCK, *A.* **69**, 214; WURTZ, *A. ch.* [3] **42**, 129) Gemenge von Alkoholen $C_5H_{11} \cdot OH$ bezeichnet man als „Gärungsamylalkohol" oder auch schlechtweg als „Amylalkohol". Es besteht aus Isobutylcarbinol $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (optisch inaktiv) und linksdrehendem Sekundärbutylcarbinol $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$ (vgl. S. 385) in wechselnden Mengenverhältnissen; meist überwiegt das Isobutylcarbinol. Mit diesem, nur durch mühsame Methoden trennbaren Gemisch ist früher viel gearbeitet worden, und noch jetzt wird es häufig für physikalische und chemische Untersuchungen ohne Trennung benutzt. Häufig ist auch aus der Literatur nicht zu ersehen, ob die Autoren reines Isobutylcarbinol oder das Gemisch angewandt haben; in derartigen Fällen ist von uns angenommen, daß es sich um „Gärungsamylalkohol" handelt. Aus diesem Grunde werden im folgenden gebracht: ein Artikel über das von Isomeren freie Isobutylcarbinol („individuelles Isobutylcarbinol"), daran anschließend ein Artikel über „Gärungsamylalkohol"[1]), endlich einige allgemeine Angaben über Fuselöl.

Individuelles Isobutylcarbinol $C_5H_{12}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *V.* In den Fuselölen (s. S. 396). Die aus Fuselölen verschiedener Herkunft (z. B. aus Kartoffel- und Getreidesprit) herausfraktionierten Amylalkoholgemische (s. S. 385) enthalten vorwiegend Isobutylcarbinol; MARCKWALD (*B.* **34**, 479; **35**, 1596) fand darin nur 13,5—22% des linksdrehenden Sekundärbutylcarbinols; ähnlich ist der bei der alkoholischen Gärung von Eicheln erhaltene Amylalkohol zusammengesetzt (RUDAKOW, ALEXANDROW, *C.* **1904** I, 1481); dagegen stellt der Amylalkohol aus Melassesprit ein Gemisch etwa gleicher Mengen der beiden Isomeren dar (M.; KAILAN, *M.* **24**, 533; vgl. F. EHRLICH, *B.* **40**, 1044). Im Holzteeröl (LOOFT, *A.* **275**, 369). Unter den Verseifungsprodukten des Römisch-Kamillenöls (KÖBIG, *A.* **195**, 99), und zwar 25 g in 500 g Öl (BLAISE, *Bl.* [3] **29**, 329). Im Eucalyptusöl (BOUCHARDAT, OLIVIERO, *Bl.* [3] **9**, 429). Frei oder gebunden im Grasser Pfefferminzöl (ROURE-BERTRAND FILS, *C.* **1909** II, 1055). — *B.* Bei der Einw. von Natriumamalgam (FRIEDEL, *A.* **124**, 326) oder von Kalk (FITTIG, *A.* **114**, 66) auf 2-Methyl-butanal-(4). Durch Überleiten von 2-Methylbutanal-(4) in Gegenwart von Wasserstoff über reduziertes Nickel bei 135—165° in glatter Reaktion (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **137**, 302). Durch Re-

---

[1]) Das reine optisch aktive Sekundärbutylcarbinol (bezw. an dieser Verbindung angereicherte Gemische) ist, entsprechend seiner Stellung in dem diesem Buche zugrunde gelegten System, bereits auf S. 385 abgehandelt.

duktion von Dimethylacrylsäureäthylester mit Natrium und Alkohol (BOUVEAULT, BLANC, *Bl.* [3] 31, 1207). Aus l-Leucin durch Einw. von Reinzuchthefe bei Gegenwart von Rohrzucker; von racemischem Leucin wird vorzugsweise die natürlich vorkommende l-Komponente durch Reinzuchthefe in Isobutylcarbinol übergeführt (F. EHRLICH, *C.* 1905 II, 156; vgl. PRINGSHEIM, *Bio. Z.* 3, 242). Diesem Vorgang verdankt das in den Fuselölen enthaltene Isobutylcarbinol seine Entstehung; Näheres darüber s. bei Fuselöl S. 397. Ebenso entsteht Isobutylcarbinol aus Leucin in einer zuckerhaltigen Nährlösung durch die Wirkung gewisser Pilzarten (Mucor racemosus, Rhizopus tonkinensis, Monilia candida, Torula V von WILL), die den Zucker zu Alkohol vergären (PRINGSHEIM, *Bio. Z.* 8, 128). Auch der Bacillus proteus vulgaris erzeugt aus Leucin Isobutylcarbinol (NAWIASKY, *C.* 1908 II, 340); über Bildung durch Wirkung anderer Bakterien vgl. bei F. EHRLICH, *Bio. Z.* 2, 70. — *Darst.* Aus Isobutylmagnesiumchlorid und Polyoxymethylen in 50%/₀iger Ausbeute (LOCQUIN, *Bl.* [3] 31, 599). Aus Isobutylbromid, Polyoxymethylen und Mg in Äther bei 40° (RAINER, *M.* 25, 1036; FOURNIER, *C. r.* 144, 332). — Abtrennung des reinen Isobutylcarbinols aus dem Gärungsamylalkohol (s. auch bei Sekundärbutylcarbinol, S. 385; daselbst finden sich auch Angaben über ältere Literatur bezüglich der Zerlegung des Gärungsamylalkohols): Man behandelt käuflichen Amylalkohol in der Kälte mit konz. Schwefelsäure und führt die entstandenen Amylschwefelsäuren in das Gemisch der miteinander Mischkrystalle bildenden Bariumsalze über. Dieses Gemisch wird dann fraktioniert umkrystallisiert, wodurch sich das doppelt so schwer wie sein Isomeres lösliche Bariumisoamylsulfat rein erhalten läßt, das dann bei der Zers. mit Säuren den reinen Isoamylalkohol liefert (PASTEUR, *C. r.* 41, 296; PEDLER, *Soc.* 21, 74; BALBIANO, *G.* 6, 235; MARCKWALD, *B.* 35, 1598; vgl. auch *B.* 34, 480). — Oder: Man verestert rohen Amylalkohol (3 Tle.) mit 3-Nitrophthalsäure (1 Tl.) durch 7-stdg. Erhitzen in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (0,3 Tle.) auf dem Wasserbade; aus dem erhaltenen Gemisch der miteinander Mischkrystalle bildenden 3-Nitrophthal-1-estersäuren wird dann durch folgeweise Krystallisation aus CS_2, CCl_4 und Benzol die Estersäure des Isoamylalkohols rein abgeschieden, darauf mit Natronlauge verseift (MARCKWALD, *B.* 34, 486).

Eigenschaften des reinen Isobutylcarbinols (s. auch Eigenschaften des käuflichen „Amylalkohols" S. 394). Farblose Flüssigkeit von durchdringendem, zum Husten reizendem Geruch und brennendem Geschmack (PEDLER). Kp (bei 747 mm Hg, auf 0° reduziert): 131,4° (BALBIANO); Kp_{760}: 131° (korr.) (LOCQUIN). D_0^0: 0,8238 (B.); D_4^0: 0,823 (L.). Löst sich bei 13—14° in ca. 50 Tln. Wasser; die Lösung trübt sich bei 50° milchig (B.). Viscosität: THORPE, RODGER, *Philosophical Transactions A* 185, 542. — Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht Isopropylessigsäure (PEDLER, *Soc.* 21, 74; ERLENMEYER, HELL, *A.* 160, 275); ebenso wirkt alkalische $KMnO_4$-Lösung (FOURNIER, *C. r.* 144, 333; vgl. *Bl.* [4] 5, 920).

Gärungsamylalkohol (auch „Amylalkohol", Isoamylalkohol oder „Fuselöl" schlechtweg genannt). Vgl. die Vorbemerkung bei Isobutylcarbinol S. 392.

Das „Fuselöl" war bereits SCHEELE (*Crells Ann.* 1785 [1], 61) bekannt. Genauer untersuchte es PELLETAN (*Berzel. Jahresber.* 6, 264). Die Zusammensetzung des Gärungsamylalkohols stellte DUMAS (*A.* 13, 80) fest; seine Alkoholnatur erkannten CAHOURS (*A.* 30, 288; 35, 312; 37, 164) und DUMAS, STAS (*A.* 35, 143). Endlich zeigte PASTEUR, daß der Gärungsamylalkohol ein Gemisch zweier Isomerer ist; über die weitere Entwicklung der Erkenntnis der Natur dieses Produktes vgl. z. B. WINDISCH, Arbeiten aus d. Kais. Gesundheitsamt (Berlin) 8 [1892], 200.

Die Menge des Amylalkohol-Gemisches in den Fuselölen ist verschieden: WINDISCH (Arbeiten aus d. Kais. Gesundheitsamt (Berlin) 8 [1892], 214) fand z. B. in 1 kg Kartoffelfuselöl, wie es bei der Rektifikation des Kartoffelsprits erhalten wird, 588,8 g Amylalkohol [bezogen auf 1 kg des von Wasser und Äthylalkohol befreiten Fuselöls: 687,6 g]; für Kornfuselöl sind die entsprechenden Zahlen: 685,3 [798,5] g.

Weiteres über Vorkommen, über Bildung sowie die Trennung der Bestandteile siehe bei Fuselöl (S. 396) bezw. bei Isobutylcarbinol (S. 392) und d-Sekundärbutylcarbinol (S. 385); bei dieser letzteren Verbindung finden sich auch Angaben über aus Fuselöl dargestellte Gemische, die vorwiegend den optisch aktiven Alkohol enthalten.

Darstellung. Die Fuselöle werden zur Befreiung von Äthylalkohol mit alkalisiertem Wasser behandelt, nach der Scheidung vom Wasser mit Chlorcalcium getrocknet und durch fraktionierte Destillation in die Bestandteile zerlegt, wobei das Gemisch der Amylalkohole von etwa 128—132° übergeht. Ein derartiges Produkt ist handelsüblich; die Präparate, die zu wissenschaftlichen Untersuchungen gedient haben, und auf die sich die untenstehenden Angaben beziehen, sind in den meisten Fällen nochmaliger Reinigung und Trocknung unterworfen worden. — Technischer Amylalkohol enthält Pyridin (HAITINGER,

M. 3, 688; v. ASBÓTH, *Ch. Z.* 13, 871), 2.5-Dimethylpyrazin, Pyrazin (?) und Methylpyrazin (?) (BAMBERGER, EINHORN, *B.* 30, 224). Der käufliche, selbst wiederholt rektifizierte Isoamylalkohol enthält Beimengungen, namentlich Furfurol (FÖRSTER, *B.* 15, 230), die störend einwirken, sobald ein solcher Alkohol zu analytischen Zwecken (Nachweis von Farbstoffen, Ausziehen von Alkaloiden usw.) dienen soll. Einen furfurolfreien Isoamylalkohol erhält man, wenn man isoamylschwefelsaures Kalium darstellt, dieses durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit viel Äther reinigt und dann 5 Stunden lang mit 10%iger Schwefelsäure erhitzt (UDRÁNSZKY, *H.* 13, 251). Ein Gemisch von Amylalkoholen, welches dem durch Gärung erhaltenen Fuselöl entspricht, gewinnt man, wenn man Roh-Leucin (aus Eiweiß) im Vakuum destilliert und das erhaltene Gemenge von Amylaminen mit salpetriger Säure behandelt (Chem. Werke vorm. Dr. H. BYK, D. R. P. 193166; *C.* 1908 I, 1002).

Eigenschaften. Den widerlichen, zum Husten reizenden Geruch des käuflichen Produkts zeigt der von Furfurol usw. freie Isoamylalkohol in geringerem Maße (UDRÁNSZKY, *H.* 13, 253). — Der Übergang aus dem flüssigen in den festen Aggregatzustand erfolgt kontinuierlich (vgl. auch ABEGG, SEITZ, *Ph. Ch.* 29, 244); erst bei —134° (OLSZEWSKI, *M.* 5, 128), bei —117,2° (CARRARA, COPPADORO, *G.* 33 I, 341, 343; vgl. B. MENSCHUTKIN, *Z. a. Ch.* 52, 13 Anm.) ist der Isoamylalkohol zu einer glasigen Masse erstarrt. — Kp (ältere Angaben s. z. B.: KOPP, *A.* 94, 289; PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 287; BRÜHL, *A.* 203, 23; R. SCHIFF, *A.* 220, 102): 40,9° bei 9,78 mm, 46,8° bei 14,18 mm, 53° bei 21,6 mm, 61° bei 34,66 mm, 67,8° bei 54,32 mm, 129,7° bei 760 mm (KAHLBAUM, Siedetemp. und Druck [Leipzig 1885] S. 94). Kp_{760}: 130,1° (RICHARDSON, *Soc.* 49, 764; LOUGUININE, *A. ch.* [7] 13, 329); Veränderlichkeit mit dem Druck: 0,0399° für 1 mm (L.). Bildet mit Wasser eine Mischung (enthaltend 50,4% Isoamylalkohol) von konstantem Kp_{760}: 95,15° (PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 294; YOUNG, FORTEY, *Soc.* 81, 733). — Dichte: KOPP, *A.* 94, 289; PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 287. $D_4^{14,6}$: 0,8142 (BRÜHL, SCHRÖDER, *Ph. Ch.* 50, 10), 0,8121 (RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* 61, 452; *Am. Soc.* 30, 10); D_4^{25}: 0,80642 (WALDEN, *Ph. Ch.* 59, 401); $D_4^{129,6}$: 0,7154 (R. SCHIFF, *A.* 220, 102). S. ferner LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physik.-Chemische Tabellen, 4. Aufl. [Berlin 1912] S. 306—307. — 1000 ccm Wasser lösen 32,84 ccm Isoamylalkohol (vgl. auch WITTSTEIN, *J.* 1862, 408); 1000 ccm Amylalkohol nehmen 22,14 ccm Wasser auf; in beiden Fällen tritt Kontraktion ein (HERZ, *B.* 31, 2671). Verteilung verschiedener Stoffe (Phenol, Essigsäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure, Pikrinsäure, Methylamin, Triäthylamin und Jod) zwischen Wasser und Isoamylalkohol: HERZ, FISCHER, *B.* 37, 4746. Lösungsvermögen für Wasserstoff und gasförmige Grenzkohlenwasserstoffe: FRIEDEL, GORGEU, *C. r.* 127, 592. Kryoskopisches Verhalten in Benzol: W. BILTZ, *Ph. Ch.* 29, 251; in absoluter Schwefelsäure: ODDO, SCANDOLA, *G.* 39 II, 15. Brechungsexponent von Lösungen von Elektrolyten in Isoamylalkohol: CHÉNEVEAU, *A. ch.* [8] 12, 320. Viscositäten und Grenzleitfähigkeiten verd. Lösungen von NaI in Isoamylalkohol: DUTOIT, DUPERTHUIS, *C.* 1909 I, 711. Dissoziationswärmen von NaI, KI, NaCNS, KCNS in Isoamylalkohol: DUTOIT, DUPERTHUIS, *C.* 1909 I, 710. — Brechungsvermögen: PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 288. $n_\alpha^{14,6}$: 1,40747; $n_D^{14,6}$: 1,40963; $n_\gamma^{14,6}$: 1,41870 (BRÜHL, SCHRÖDER, *Ph. Ch.* 50, 10); n_α^{20}: 1,40573; n_β^{20}: 1,41278; n_γ^{20}: 1,41689 (LANDOLDT, *Ann. d. Physik* 122, 550); n_D^{25}: 1,40555 (WALDEN, *Ph. Ch.* 59, 401). Absorptionsspektrum: SPRING, *R.* 16, 1. — Dampftension bei 34,7° bis zum Siedepunkt: RICHARDSON, *Soc.* 49, 764; vgl. auch KAHLBAUM (s. unter Siedepunkt). — Kompressibilität, Oberflächenspannung: RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* 61, 452; *Am. Soc.* 30, 10. Oberflächenspannung, Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* 66, 436. Capillaritätskonstante beim Siedepunkte: R. SCHIFF, *A.* 223, 71. Spez. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 672; spez. Zähigkeit des wäßrigen Isoamylalkohols: TRAUBE, *B.* 19, 883. — Latente Verdampfungswärme: LOUGUININE, *A. ch.* [7] 13, 289; BROWN, *Soc.* 83, 991. Verbrennungswärme für Isoamylalkohol-Dampf bei konstantem Druck: 815,7 Cal. (SUBOW, *C.* 1899 I, 586); 820,07 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* 52, 343). Entflammungstemperatur: RAIKOW, *Ch. Z.* 26, 437. Spezifische Wärme: LOUGUININE; R. SCHIFF, *A.* 234, 325; TIMOFEJEW, *C.* 1905 II, 429. Ausdehnung: THORPE, JONES, *Soc.* 63, 280. Kritische Temperatur: 306,6° (PAWLEWSKI, *B.* 16, 2634). — Magnet. Suszeptilität: HEINRICH, *C.* 1900 II, 156; MESLIN, *C. r.* 140, 239; PASCAL, *Bl.* [4] 5, 1118. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *C. r.* 132, 823; *A. ch.* [8] 8, 308; 9, 133, 137. Elektromagnetische Drehung: SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* 11, 785. Dielektrizitätskonstante: ABEGG, *Ann. d. Physik* [N. F.] 60, 56; DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 309; DEWAR, FLEMING, *C.* 1897 II, 564; 1898 I, 546; ABEGG, SEITZ, *Ph. Ch.* 29, 245; MERCZYNG, *C. r.* 149, 981. Elektrisches Leitvermögen in flüssiger Bromwasserstoffsäure: ARCHIBALD, *Am. Soc.* 29, 665. Ionisation des Dampfes durch Radiumstrahlen: KLEEMAN, *C.* 1907 II, 127.

Chemisches Verhalten. Die Dämpfe des Isoamylalkohols, durch eine stark glühende Röhre geleitet, liefern Acetylen, Äthylen, Propylen, Butylen usw. (REYNOLDS, *A.* 77, 118;

WURTZ, *A.* **104**, 243; BUTLEROW, *A.* **145**, 277; vgl. NEVOLE, *Bl.* [2] **27**, 64). Isoamylalkohol bleibt beim Durchleiten durch ein 700° heißes Glasrohr fast unverändert, zersetzt sich aber im eisernen oder Messing-Rohr schon bei 660—680° unter reichlicher Bildung von Isovaleraldehyd (neben geringeren Mengen von Alkylenen) (IPATJEW, *B.* **35**, 1053). Zersetzung bei hohen Temperaturen und Drucken in Gegenwart von Eisen: I., *B.* **37**, 2974; *C.* **1904** II, 1020. Liefert beim Überleiten über auf 600° erhitzte Graphittiegel-Masse Wasser und ein Gemisch von Amylenen (I., *B.* **35**, 1059). Liefert beim Überleiten über reduziertes Kupfer bei 240—300° glatt Isovaleraldehyd und Wasserstoff; bei höheren Temperaturen wird der gebildete Isovaleraldehyd in CO und Methylpropan zersetzt. Bei Verwendung von reduziertem Nickel tritt bei 200—210° Isovaleraldehyd auf, der aber zum größten Teil zersetzt wird (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **136**, 923). Zerfällt beim Überleiten über auf 350° erhitztes Al_2O_3 in Wasser und ein den beiden Alkoholkomponenten entsprechendes Gemisch von gem.-Methyl-äthyl-äthylen und Isopropyläthylen; letzteres geht durch Isomerisation zum Teil in Trimethyläthylen über (I., *B.* **36**, 2001, 2004). Verhalten bei höherer Temp. s. ferner: NEF, *A.* **318**, 215. Pyrochemische Zersetzung in Gegenwart von Calciumcarbid: LEFEBVRE, *C. r.* **132**, 1221. — Isoamylalkohol wird durch die Luft, welche er absorbiert, langsam unter Bildung von Isovaleraldehyd oxydiert (FRIEDEL, GORGEU, *C. r.* **127**, 591). Einw. des Sonnenlichts in Gegenwart von Sauerstoff bewirkt Bildung von Isovaleriansäure und H_2O_2 (RICHARDSON, FORTEY, *Soc.* **69**, 1349). Oxydation durch Luftsauerstoff in Gegenwart von Kupfer als Kontaktsubstanz: E. ORLOW, *C.* **1908** II, 581. Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure entsteht hauptsächlich Isovaleriansäure (bezw. deren Isoamylester) und Isovaleraldehyd (PIERRE, PUCHOT, *A.* **163**, 288); s. auch unter Isobutylcarbinol und unter Sekundärbutylcarbinol. — Beim Einleiten von Chlor entstehen $C_5H_{11}Cl$ und ölige Verbindungen: C_5H_9OCl, $C_5H_8OCl_2$ (zersetzt sich mit alkoholischem Kali in Chlorkalium und Isovaleriansäure) und $C_5H_7Cl_5$ (das, über Kalk destilliert, in HCl und $C_5H_6Cl_4$ zerfällt) (BARTH, *A.* **119**, 216). Brom erzeugt $C_5H_{11}Br$, Brom- und Dibrom-isovaleraldehyd (ETARD, *C. r.* **114**, 753). — Mit Chlorkalk entstehen Isovaleraldehyd und Isovaleriansäureisoamylester und ein bei 72° siedendes Chlorid C_4H_8Cl(?) (GOLDBERG, *J. pr.* [2] **24**, 116). · Mit Brom und Kalilauge entstehen Isovaleriansäure und CBr_4 (ETARD). — Die Einw. von Chlorzink führt zu einem Gemisch von Amylenen, homologen Alkylenen und Methankohlenwasserstoffen (BALARD, *A. ch.* [3] **12**, 320; FRANKLAND, *A.* **74**, 41; WURTZ, *C. r.* **56**, 1164, 1246; WISCHNEGRADSKI, *A.* **190**, 328; ELTEKOW, *J.* **1877**, 365; *B.* **10**, 1905; vgl. dazu TISSIER, *A. ch.* [6] **29**, 323; *Bl.* [3] **9**, 100; ferner KONDAKOW, Ж. **24**, 113; WALTHER, *J. pr.* [2] **59**, 41). Beim Erhitzen mit wenig Methionsäure entsteht Diisoamyläther (neben etwas Amylen und Propyl- und Isobutyläther (SCHRÖTER, SONDAG, *B.* **41**, 1922). Über Ätherifizierung mit konz. Schwefelsäure vgl. SCH., S. Isoamylalkohol wird bei 200° durch Schwermetallsalze teilweise in Diisoamyläther verwandelt, nicht aber durch Isoamyljodid. Liefert beim Erhitzen mit $SnSO_4$ neben dem Diisoamyläther etwas Dimethylallen (ODDO, *G.* **31** I, 328). — Liefert beim Überleiten zusammen mit NH_3 über Thorerde bei 350—370° Isoamylamin und Diisoamylamin; verwendet man an Stelle von NH_3 Propylamin, so entsteht Propyl-isoamyl-amin (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **148**, 900). — Liefert mit salpetersaurem Quecksilber keine dem Knallquecksilber entsprechende Verbindung, sondern Krystalle eines Doppelsalzes von Quecksilberoxalat und -nitrat: $2HgC_2O_4 \cdot Hg(NO_3)_2$ (GILM, *J. pr.* [1] **75**, 49; *J.* **1858**, 402). — Über Erhitzen von Isoamylalkohol mit Natriumisoamylat s. bei diesem. — Liefert mit Nitrobenzol bei der Einw. des Sonnenlichtes α-Isobutyl-β-isopropyl-chinolin (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **14** II, 380; *B.* **38**, 3820). Die Gegenwart von Säuren ist hierbei notwendig (C., S., *B.* **39**, 4343). — Physiologische Wirkung: Isoamylalkohol wirkt in verdünntem Zustand viel stärker berauschend als Äthylalkohol, ebenso ist seine keimtötende und entwicklungshemmende Wirkung größer; konzentriert ist er stark giftig. Da jedoch die Trinkbranntweine meistens weniger als $^1/_2$% Fuselöl enthalten, muß die Hauptwirkung des übermäßigen Genusses geistiger Getränke dem Äthylalkohol zugeschrieben werden (vgl. dazu z. B. KÖNIG, Chemie der menschl. Nahrungs- und Genußmittel, 4. Aufl., Bd. II [Berlin 1904], S. 345). Der Dampf des Isoamylalkohols bewirkt beim Einatmen Kopfschmerz, Hustenreiz, Schwindel, bei längerer Dauer der Einw. Atemnot und Herzpalpitationen. Genauere Einzelheiten finden sich z. B. in ABDERHALDENS Biochem. Handlexikon, Bd. I 1 [Berlin 1911] S. 447; s. auch KOBERT, Lehrb. d. Intoxikationen, 2. Aufl., Bd. II [Stuttgart 1906], S. 947.

Nachweis von Fuselöl s. S. 399.

Additionelle Verbindungen des Isoamylalkohols: $(C_5H_{12}O)_3 + CaCl_2$. Krystallbüschel (HEINDL, *M.* **2**, 209). — $(C_5H_{12}O)_6 + MgBr_2$. *B.* Durch Auflösen des Ätherats $MgBr_2 + 2(C_2H_5)_2O$ in Isoamylalkohol (B. MENSCHUTKIN, *C.* **1906** I, 334. 742; *Z. a. Ch.* **52**, 13). Farblose, hygroskopische Krystalle. F: 46°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_5H_{12}O)_2 + SnCl_4$.

Zerfließliche Krystalltafeln. Wird durch Wasser zersetzt. Liefert auf 100° erhitzt C_5H_{10} und $C_5H_{10}Cl_2$ (BAUER, KLEIN, *A.* 147, 249).

Alkoholate. — Natriumisoamylat $NaO \cdot C_5H_{11}$. *B.* Durch Einw. von Natrium auf Isoamylalkohol im Wasserstoffstrom und Erhitzen des krystallalkoholhaltigen Amylats im Wasserstoffstrom auf 250° (GEUTHER, *A.* 202, 295 Anm.). Durch Erhitzen der Lösung von Natrium in Isoamylalkohol im Vakuum auf 200° (BISCHOFF, *B.* 32, 1948). Staubförmiges Natriumisoamylat erhält man aus Natrium-Staub und Isoamylalkohol in Xylol (BRÜHL, *B.* 37, 2068); dasselbe ist amorph, flockig, löslich in Benzol. Lösungswärme: DE FORCRAND, *A. ch.* [6] 11, 461. Optische Konstanten in Lösung: BRÜHL, SCHRÖDER, *Ph. Ch.* 50, 11. Beim Erhitzen von $NaO \cdot C_5H_{11}$ auf 270—380° entstehen unter Verkohlung Amylen und Wasserstoff; beim Erhitzen mit Kalikalk entstehen Wasserstoff und Isovaleriansäure (NEF, *A.* 318, 175). Beim Erhitzen im Luftstrom auf 140° entstehen hauptsächlich isovaleriansaures, ferner ameisensaures, daneben wenig oxalsaures und kohlensaures Natrium, die beiden letzteren Salze sind bei 200° Hauptprodukte (v. HEMMELMAYR, *M.* 12, 153; vgl. NEF, *A.* 318, 178). Über die reduzierenden Wirkungen einer isoamylalkoholischen Lösung von Natriumisoamylat s. DIELS, RHODIUS, *B.* 42, 1072. Kohlenoxyd, bei 165° über krystallalkoholfreies Natriumisoamylat geleitet, erzeugt Isovaleriansäure und eine Säure $C_{10}H_{18}O_2$ (GEUTHER, FRÖLICH, *A.* 202, 294; vgl. dazu BEATTY, *Am.* 30, 225); ist dem Natriumisoamylat Ätznatron beigemengt, so entstehen die Säuren $C_{10}H_{18}O_2$, sowie die Ketone $C_{14}H_{28}O$ (?) und $C_{14}H_{26}O$ (?) (Kp: 280—285°) (G., FR.). Durch Einw. von Kohlenoxyd auf ein Gemisch von Natriumisoamylat und Natriumacetat bei 180° entstehen ein Keton $C_8H_{16}O$ (?), Isoönanthsäure $C_7H_{14}O_2$, eine Säure $C_9H_{16}O_2$, eine Säure $C_{11}H_{18}O_4$ und andere Produkte (POETSCH, *A.* 218, 56). BEATTY (*Am.* 30, 226) erhielt durch Einw. von CO auf Natriumisoamylat bei 160—200° allein oder in Gegenwart von Natriumacetat Ameisensäure, Isovaleriansäure, Isopropyl-isoamyl-äthylalkohol, Isopropyl-isobutyl-butyrolacton und Isopropyl-isoamyl-essigsäure. Wirkt Kohlenoxyd bei 160° auf ein Gemenge von $C_5H_{11}ONa$ und Natriumisovalerat, so resultieren die Säuren $C_{10}H_{18}O_2$ und $C_{15}H_{28}O_2$ (GEUTHER, FRÖLICH, *A.* 202, 304). Beim längeren Kochen von Isoamylalkohol mit Natriumisoamylat entstehen reichlich Isovaleriansäure und ein Decylalkohol $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CH(CH_3)_2$ (NEF, *A.* 318, 157), in geringerer Menge dessen Isovaleriansäureester und die dem Decylalkohol entsprechende Isopropyl-isoamyl-essigsäure (GUERBET, *C. r.* 128, 511, 1002). Diese Reaktion findet bei Luftabschluß erst bei 300—330° statt (NEF, *A.* 318, 171). — Kaliumisoamylat $KO \cdot C_5H_{11}$. *B.* Durch Erhitzen der Lösung von Kalium in Isoamylalkohol im Wasserstoffstrom auf 250° (DE FORCRAND, *A. ch.* [6] 11, 466). Ein staubförmiges Kaliumisoamylat erhält man aus Kaliumstaub und Isoamylalkohol in Xylol (BRÜHL, *B.* 37, 2068). Lösungswärme: DE F. — Calciumisoamylat $Ca(O \cdot C_5H_{11})_2$. *B.* Aus Isoamylalkohol, Kalk und Calciumcarbid (IMBERT, KRAFT, D. R. P. 164297; *C.* 1905 II, 1747). — Aluminiumisoamylat $Al(O \cdot C_5H_{11})_3$. *B.* Wie die Äthylverbindung (s. S. 313) (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 39, 7). Beim Erhitzen von Aluminiumamalgam mit Isoamylalkohol (W. TISCHTSCHENKO, *C.* 1900 I, 10). F: 225—230°. Kp_4: 282°. D_4^{20}: 1,0021. — Thalloisoamylat $TlO \cdot C_5H_{11}$. *B.* Entsteht beim Erhitzen von Thalliumäthylat mit Isoamylalkohol (LAMY, *J.* 1864, 465). Öl. Spez. Gew.: 2,5. — Verbindung $SnBr_3 \cdot O \cdot C_5H_{11} + C_5H_{12}O$. *B.* Aus Isoamylalkohol und $SnBr_4$ unter Kühlung (WERNER, *Z. a. Ch.* 17, 106). Weiße, krystallinische Masse, die sich allmählich zersetzt.

Fuselöl.

Als Fuselöle bezeichnet man die schwer flüchtigen Anteile der bei der Spiritusbrennerei bezw. der Darst. gewisser alkoholischer Getränke erhaltenen Branntweine. Die Beschaffenheit der Fuselöle ist für den Charakter des entstehenden Branntweins entscheidend; z. B. besitzt das Fuselöl des Kognaks aromatischen Geruch und angenehmen Geschmack, während roher Kartoffelsprit infolge seines Fuselgehaltes widerlich riecht und schmeckt. Außer geringeren Mengen von Fettsäuren, Estern, Basen, Aldehyden, Furfurol und terpenartigen Bestandteilen enthält das Fuselöl wesentlich Homologe des Äthylalkohols, besonders Amyl-, Isobutyl- und n-Propylalkohol, unter denen im allgemeinen der Amylalkohol bei weitem vorherrscht. Dieser „Gärungsamylalkohol" (S. 393) ist ein wechselndes Gemisch von Isobutylcarbinol (S. 392) und linksdrehendem Sekundärbutylcarbinol (S. 385); über ihr Mischungsverhältnis in verschiedenen Fuselölen s. dort.

Der *Gehalt* der Branntweine *an Fuselöl* (vgl. auch SELL, *C.* 1890, 234) ist sehr schwankend. Deutscher Kartoffelrohsprit enthielt nach K. WINDISCH (*C.* 1904 II, 1750) 0,12—0,41 Vol.-% [= 0,15—0,51 Vol.-% bezogen auf absoluten Alkohol]; ungarischer Rohsprit aus Mais enthielt nach SZILAGYI (*Ch. Z.* 14, 66) auf 100 Tle. Rohsprit [bezw. 100 Tle. absol. Alkohol]: 0,18 [0,2068] Tle. Fuselöl; Melassesprit: 0,324 [0,3745] Tle.; Rübensprit: 0,6656—0,6861 [0,793—0,8178] Tle. Fuselöl.

Entstehung der Fuselöle. Ältere Anschauungen s. bei F. EHRLICH, *Bio. Z.* **2**, 69; vgl. auch RAYMAN, KRUIS, *C.* **1904** I, 736; BAU, *C.* **1904** II, 640. Nach der Theorie von F. EHRLICH (Zusammenfassung: Landwirtschaftl. Jahrbücher **38**, Ergänzungsband **5**, 289) ist die Fuselölbildung bei der Hefegärung zuckerhaltiger Säfte eine Folge der eiweißaufbauenden Tätigkeit der lebenden Hefezelle; die Hefe entzieht den neben dem Zucker anwesenden, aus dem Eiweiß des Rohmaterials stammenden Aminosäuren NH_3 und hinterläßt die (durch CO_2-Abspaltung) resultierenden höheren Alkohole als unverdauliche Produkte; so entsteht aus Leucin Isoamylalkohol [$(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H \rightarrow (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$], aus d-Isoleucin aktiver Amylalkohol [$C_2H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H \rightarrow C_2H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$], aus d-Valin Isobutylalkohol [$(CH_3)_2CH\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H \rightarrow (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot OH$]. Werden der Hefe leicht assimilierbare N-Verbindungen, z. B. Ammoniumsalze, dargeboten, so wird die Gärung der Aminosäuren eingeschränkt (H. PRINGSHEIM, *Bio. Z.* **3**, 252, 276), und die Fuselölbildung ist geringer. Bei Abwesenheit von Aminosäuren oder sonstiger Stickstoffnahrung erfolgt geringe Fuselölbildung aus dem Hefeeiweiß infolge teilweiser Autolyse (F. EHRLICH, *C.* **1905** II, 156; *Bio. Z.* **1**, 8; **2**, 52; *B.* **40**, 1044; *C.* **1907** I, 1367; H. PRINGSHEIM, *C.* **1906** I, 68; vgl. SEIFERT, *C.* **1907** II, 346). Durch Zusatz von Leucinen zur Gärflüssigkeit kann die Bildung des Fuselöls gesteigert werden (EHRLICH); H. PRINGSHEIM (*Bio. Z.* **3**, 244) gewann unter geeigneten Bedingungen einen Rohsprit mit 7 % Fuselöl. Künstliche Erhöhung der Fuselölbildung bei den technischen Gärungen durch Zusatz von verdautem oder hydrolysiertem Eiweiß zur Maische: F. EHRLICH, D. R. P. 177174; *C.* **1906** II, 1790; vgl. EFFRONT, *C.* **1905** II, 1811. Hefepreßsaft und mittels Aceton hergestellte Dauerhefe, bei denen kein Eiweißstoffwechsel mehr stattfindet, zeigen die Fähigkeit der Fuselölbildung nicht (PR., *B.* **39**, 3713; E., *B.* **39**, 4072). — Die gelegentlich beobachtete Entstehung von n-Butyl- und Isopropylalkohol (s. unten bei Kornfuselöl) führt PRINGSHEIM (*Bio. Z.* **10**, 490; vgl. F. EHRLICH, Landwirtschaftl. Jahrbücher **38**, Ergänzungsband **5**, 301) auf anomal verlaufende Vergärung unter Mitwirkung von Buttersäurebakterien zurück.

Auch die *Zusammensetzung* der Fuselöle (vgl. auch bei Gärungsamylalkohol S. 393) ist sehr verschieden; sie ist abhängig von der Art des vergorenen Rohstoffes, von den Bedingungen des Gärprozesses und der die Vergärung hervorrufenden Heferasse (vgl. z. B. F. EHRLICH, Landwirtschaftl. Jahrbücher **38**, Ergänzungsband **5**, 304). — Die bei der Fraktionierung des Rohsprits gewonnenen Fuselöle enthalten noch mehr oder weniger Äthylalkohol. Gehalt verschiedener Fuselöle an Basen: ORDONNEAU, *C.* **1888**, 160; LINDET, *C. r.* **106**, 280.

Das Fuselöl des Kartoffelsprits besteht wesentlich aus „Gärungsamylalkohol“ (Literatur s. S. 393). WURTZ (*C. r.* **35**, 310; *A.* **85**, 197) wies darin Isobutylalkohol nach und JOHNSON (*J.* **1854**, 445) Caprinsäure. GEUTHER (*A.* **126**, 62) fand in einer zwischen dem Äthylalkohol und dem eigentlichen Fuselöl (nach Filtration des Rohsprits über Kohle) aufgefangenen Fraktion: Acetaldehyd, Acetal, Essigsäure und Äthylacetat. KRÄMER und PINNER isolierten aus den leichter flüchtigen Anteilen eines wahrscheinlich aus Kartoffelsprit stammenden Fuselöls außer Isobutylalkohol (*B.* **2**, 401) auch n-Propylalkohol (*B.* **3**, 75). Isopropyl- und n-Butylalkohol kommen im Kartoffelfuselöl bei normal geleiteter Gärung nicht vor: SCHÜPPHAUS, *Am. Soc.* **14**, 55; EKMAN, zit. Arb. des Kais. Gesundheitsamts (Berlin) **8** [1893], 170; BANNOW, Privatmitteilung in MEYER-JACOBSON, Lehrb. d. org. Chemie, 1. Aufl. Bd. I [Leipzig 1893], S. 161 Anm. 6; EMMERLING, *B.* **35**, 694, entgegen RABUTEAU, *C. r.* **87**, 500; vgl. zu dieser Frage H. PRINGSHEIM, *Bio. Z.* **10**, 493; **16**, 243. Das Vorkommen von Furfurol zeigte K. FÖRSTER (*B.* **15**, 230). Über Auftreten von Pyridin- und Pyrazinbasen (vgl. KRÄMER, PINNER, *B.* **3**, 75) im käuflichen „Amylalkohol“ s. S. 393—394.

K. WINDISCH (Arbeiten aus d. Kais. Gesundheitsamt (Berlin) **8** [1893], 214; daselbst Kritik der älteren Literatur) fand in 1 kg normalen, von Wasser und Äthylalkohol befreiten Kartoffelfuselöls:

Amylalkohol	687,6 g	n-Propylalkohol	64,54 g	Fettsäureester	0,30 g
Isobutylalkohol	243,5 g	Freie Fettsäuren	0,11 g	Furfurol, Basen	0,05 g

100 g der freien Säuren und Ester enthalten ungefähr

Caprinsäure	Pelargonsäure	Caprylsäure	Capronsäure	Buttersäure	Essigsäure
g 36	12	32	14	0,5	3,5

In 1 l eines Öls, das sich in der untersten Abteilung der Lutterkolonne gesammelt hatte, fanden KRUIS, RAYMAN (*C.* **1895** II, 312): 48,88 g Äthyl-, 942,42 g Amyl-, 4,19 g Isobutyl-, 0,85 g n-Propyl-, 0,19 g Hexylalkohol, 0,26 g Äthylcaprylat, 1,0 g Amylcaprylat, 0,66 g Amylcaprinat, 1,45 g Rückstand.

Das Fuselöl des Getreidebranntweins wurde zuerst von SCHEELE (*Crells Annalen* **1785** [1], 61) beschrieben; genauere Untersuchungen von MULDER (*A.* **24**, 248), BERZELIUS'

Jahresberichte **23**, 456; *A.* **45**, 67), KOLBE (*A.* **41**, 53), GLASSFORD (*A.* **54**, 104) bezogen sich nur auf die am schwersten flüchtigen Bestandteile, in denen sie höhere Fettsäuren nachwiesen. Den Amylalkohol als Hauptbestandteil normalen Getreidefuselöls fand MEDLOCK (*A.* **69**, 214). In einem schottischen Fuselöl fand ROWNEY außerdem Caprinsäure (*Ann.* **79**, 236) und Caprylsäure (*Soc.* [Quarterly] **5** [1852], 22; vgl. WETHERILL, *J.* **1853**, 441) als Isoamylester. STICHT (vgl. *J.* **1868**, 523) fand im Maisfuselöl Capronsäure. Außer dem Amylalkohol enthält Kornfuselöl besonders Isobutylalkohol (CHAPMAN, M. H. SMITH, *Chem. N.* **19**, 163) und n-Propylalkohol (CH., S., *Chem. N.* **19**, 198).

Nach K. WINDISCH (Arb. aus d. Kais. Gesundheitsamt [Berlin] **8** [1893]; daselbst Kritik der älteren Literatur) enthielt 1 kg normalen, von Wasser und Äthylalkohol befreiten Fuselöls aus Roggensprit:

Amylalkohol	798,5 g	Hexylalkohol	1,33 g	Furfurol, Basen, Heptylalkohol	0,21 g
Isobutylalkohol	157,6 g	Fettsäuren (frei)	1,60 g	Terpen	0,33 g
n-Propylalkohol	36,9 g	Fettsäureester	3,05 g	Terpenhydrat	0,48 g

100 g der freien Säuren [bezw. Säureester] enthalten in g:

Caprinsäure [-ester]	Pelargonsäure [-ester]	Caprylsäure [-ester]	Capronsäure [-ester]	Buttersäure [-ester]	Essigsäure [-ester]
44,1 [40,7]	12,9 [14,2]	26,7 [34,8]	13,2 [9,6]	0,4 [0,4]	2,7 [0,3]

Nach HILGER (*C.* **1894** I, 981) enthielt ein Kornfuselöl, das der unteren Schicht des Lutterbehälters entnommen war, normalen und einen sekundären (?) Nonylalkohol, an Säuren neben Stearinsäure auch Palmitin-, Caprin- und Laurinsäure; ferner einen höheren Alkohol (F: 25—27°), der bei der Oxydation Palmitinsäure lieferte. Aus 10 kg Kornfuselöl konnte EMMERLING (*B.* **35**, 694) 2,5 g n-Butylalkohol isolieren. In einem deutschen Fuselöl (von Sprit aus Roggen, Mais und Gerstenmalz) fanden sich relativ viel n-Butyl- und Isopropylalkohol (H. PRINGSHEIM, *Bio. Z.* **10**, 493; **16**, 243; vgl. auch bei Kartoffelfuselöl); die Bildung des letzteren wird durch Zusatz von $(NH_4)_2SO_4$ fast ganz unterdrückt.

Runkelrübenfuselöl enthält, außer Isoamylalkohol, Isobutylalkohol (WURTZ, *A. ch.* [3] **42**, 129; *A.* **93**, 107) und Propylalkohol (PERROT, *C. r.* **45**, 309; *A.* **105**, 64; PIERRE, PUCHOT, *A. ch.* [4] **22**, 234; *A.* **151**, 299 Anm. 1; **163**, 253; vgl. LINNEMANN, *A.* **160**, 231). An Säuren sind darin aufgefunden: Capron-, Caprylsäure (A. MÜLLER, *J. pr.* [1] **56**, 103; *J.* **1852**, 498), Caprinsäure (FEHLING, *J.* **1853**, 441) und Pelargonsäure (PERROT). In sehr geringen Mengen wurden auch Vanillin (SALZER, *Ch. Z.* **11**, 1195; **12**, 726; BAUER, *Ch. Z.* **12**, 151, 793; vgl. *P. C. H.* **28**, 527), Coniferylalkohol und Eugenol (BAUER, *Ch. Z.* **12**, 151; KARCZ, *Ch. Z.* **12**, 629) in Melassefuselölen gefunden. Die in geringer Menge auftretenden stickstoffhaltigen Bestandteile des Runkelrübenfuselöls (SCHRÖTTER, *B.* **12**, 1431) enthalten Basen der Pyrazinreihe (MORIN, *C. r.* **106**, 360; BRANDES, STÖHR, *J. pr.* [2] **53**, 509; vgl. BAMBERGER, EINHORN, *B.* **30**, 224).

Weinfuselöle verschiedener Art, welche die bei der Destillation des Weines auftretenden schwerflüchtigen Stoffe enthalten. Kritische Übersicht über die ältere Literatur: K. WINDISCH, Arbeiten aus dem Kais. Gesundheitsamt (Berlin) **8** [1893], 179. In einem Fuselöl aus **Kognak** [Trinkbranntwein, durch Destillation von Wein bereitet] fand MORIN (*C. r.* **105**, 1019) wesentlich Amyl-, weniger n-Propyl- und Isobutylalkohol, „ätherisches Weinöl" (vgl. ORDONNEAU), Furfurol und Basen (*C. r.* **106**, 360; vgl. auch bei Melassefuselöl); die von ORDONNEAU (*Bl.* [2] **45**, 333) festgestellte abweichende Zusammensetzung (vorwiegend n-Butylalkohol) ist auf anomale Vergärung in Gegenwart von Buttersäurebazillen zurückzuführen (CLAUDON, MORIN, *C. r.* **104**, 1187; vgl. **104**, 1109; H. PRINGSHEIM, *Bio. Z.* **10**, 494). Bei der Destillation von Bordeauxwein erhielt HENNINGER (*C. r.* **95**, 94) unter den hochsiedenden Bestandteilen Isobutylenglykol. — **Weinhefenöl** [**Drusenöl**, „**Önanthäther**"] wird durch Destillation von Weinhefe mit Wasserdampf unter Zusatz von etwas Schwefelsäure bereitet. Der Geruch des Drusenöls ist im konzentrierten Zustande unangenehm stark. Es wird zur Fabrikation von Kognakessenz und Kunstwein verwendet, da es den spezifischen Weingeruch [nicht zu verwechseln mit dem Bukett der Weine (vgl. PELOUZE, LIEBIG, *A.* **19**, 241)] vermittelt. Seine Bestandteile sind wesentlich Caprinsäure und etwas Caprylsäure, teils frei, zumeist aber an Isoamylalkohol und teilweise an Äthylalkohol gebunden (A. FISCHER, *A.* **118**, 307; GRIMM, *A.* **157**, 264). Das von GRIMM untersuchte ungarische Weinfuselöl enthielt außerdem an Alkoholen nur Äthyl- und Amylalkohol (HALENKE, KURTZ, *A.* **157**, 270 Anm.). ORDONNEAU (*Bl.* [2] **45**, 335) wies ferner im Weinhefenöle nach: Capronsäure, Önanthsäure, Pelargonsäure (?), Laurinsäure, Myristinsäure und ein bei 173° siedendes Terpen, dessen Geruch an alte Orangenschalen und Schokolade erinnert. — Das Fuselöl des aus **Weintrebern** bereiteten Branntweins enthält außer Amyl- und Isobutylalkohol auch Propylalkohol (CHANCEL, *C. r.* **37**, 410; *A.* **88**, 127; vgl. dazu FITTIG, *A.* **149**, 320), Hexylalkohol (FAGET, *C. r.* **37**, 730; *A.* **88**, 325; vgl. aber SCHÜPPHAUS, *Am. Soc.* **14**, 60) und Heptylalkohol (F., *A.* **124**, 355). Bei

SCHIMMEL & Co. (C. 1899 I, 1042) untersuchtes Kognaköl (Weinhefenöl) zeigte D^{15}: 0,878 bis 0,880; optische Drehung: —0° 3′ bis —0° 11′; Säurezahl: 50,9—68,6; Esterzahl: 140,9 bis 218,6; es löste sich in 2 Vol. 80°/₀igen Alkohols.

Fuselöle verschiedener Herkunft: Das Fuselöl aus Eichelbranntwein (RUDAKOW, ALEXANDROW, Ж. 36, 207; C. 1904 I, 1481) ist ähnlich dem Kornfuselöl zusammengesetzt. — Im Fuselöl aus Krappwurzelweingeist fand JEANJEAN (A. 101, 94) Isoamylalkohol, einen bei 160° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ und l-Borneol $C_{10}H_{18}O$ (vgl. PERROT, A. 105, 67). — Über die den Äthylalkohol in verschiedenen Edelbranntweinen begleitenden Bestandteile vgl. z. B.: K. WINDISCH, C. 1892 II, 601; 1895 I, 859; 1898 II, 516; 1904 II, 1750. — Als Produkte der Vergärung von (100 kg) Rohrzucker mit elliptischer Hefe fanden CLAUDON, MORIN (C. r. 104, 1109; vgl. 104, 1187): Äthylalkohol (50615 g), Amylalkohol (51,0 g), n-Propylalkohol (2,0 g), Isobutylalkohol (1,5 g), Isobutylenglykol (158,0 g) (vgl. HENNINGER, SANSON, C. r. 106, 208), Glycerin (2120,0 g), Essigsäure (205,3 g) (vgl. BÉCHAMP, C. r. 56, 969, 1086, 1231), Bernsteinsäure (452,0 g), Önanthäther (2,0 g), Aldehydspuren. Nichtbildung des Amylalkohols bei der Vergärung nährstoffhaltiger Zuckerlösung durch Reinkulturen von elliptischer Hefe: GENTIL, C. 1897 II, 623. OSER (Z. 1868, 572) fand unter den Gärungsprodukten des Rohrzuckers eine Base $C_{13}H_{20}N_4$. — Über Fuselöle aus anderen Rohstoffen vgl. z. B. WINDISCH, Arbeiten aus dem Kais. Gesundheitsamt (Berlin) 8 [1893], 194 ff.

Nachweis und Bestimmung von Fuselöl im Branntwein. Index der Literatur über Nachweis und Bestimmung von Fuselöl im Alkohol: BIGELOW, *Am. Soc.* 18 [1896], 397.

Nachweis des Fuselöls durch die Geruchsprobe: Man spült ein großes Becherglas mit 5 ccm des Branntweins aus und bringt den Äthylalkohol durch Schwenken des Glases zum Verdunsten; der Geruch des Fuselöls tritt dann deutlich hervor. Auch beim einfachen Verdunsten auf der Hand oder beim Verdünnen des Sprits mit Wasser auf 10—15 Vol.-°/₀ wird der Geruch des Fuselöls bemerkbar (vgl. WINDISCH, *Z. Ang.* 2, 426). MARQUARDT (*B.* 15, 1665) schüttelt den auf 12—15 Vol.-°/₀ verd. Branntwein mit reinstem Chloroform aus, wäscht die Chloroform-Lösung mit Wasser, verdunstet das Chloroform und läßt den Rückstand mit etwas schwach schwefelsaurer $KMnO_4$-Lösung stehen. Allmählich werden nacheinander der Geruch des Isovaleraldehyds, des Isovaleriansäureamylesters und der Isovaleriansäure (nach 24 Stunden) deutlich; der letztere wird auch durch den Geruch geringer Mengen ätherischer Öle nicht verdeckt. — Farbreaktion mit Furfurol und Schwefelsäure: UDRANSZKY, *H.* 13, 261; KOMAROWSKY, *Ch. Z.* 27, 807, 1086; vgl. dazu GUTHRIE, *C.* 1905 I, 695. Nachweis des Fuselöls durch die Farbreaktion mit Anisaldehyd, Salicylaldehyd und anderen aromatischen Aldehyden: KOMAROWSKY, *Ch. Z.* 27, 807, 1086; TAKAHASHI, *C.* 1905 I, 1483; KREIS, *Ch. Z.* 31, 999; diese Methode eignet sich zur kolorimetrischen Bestimmung.

Quantitative Bestimmung (s. auch unter Nachweis). Die in Deutschland am meisten benutzte Methode von ROESE (*J.* 1884, 1621; *P. C. H.* 27, 5; *Fr.* 26, 375) beruht auf der Tatsache, daß Chloroform die Alkohole des Fuselöls reichlicher als den Äthylalkohol löst; wird Branntwein mit Chloroform geschüttelt, so vergrößert sich das Vol. des Chloroforms um so mehr, je reicher an Fuselöl der Branntwein ist. Dieses Verfahren ist mehrfach verbessert worden (STUTZER, REITMAIR, *Fr.* 26, 377; SELL, *Z. Ang.* 1, 583; *C.* 1888, 1631; vgl. *Fr.* 31, Anhang S. 2; WINDISCH, *Z. Ang.* 2, 426) und hat etwa folgende Form angenommen: Man destilliert von 100 ccm Spiritus nach Zusatz einiger Tropfen Natronlauge 80 ccm ab, füllt das Destillat mit Wasser bis zu 100 ccm auf und ermittelt den Alkoholgehalt [durch das spez. Gewicht]. 50 ccm dieses wäßrigen Destillates werden mit soviel Wasser verdünnt, daß ein Alkohol von 30 Vol.-°/₀ resultiert; dann füllt man mit reinem 30°/₀igem Alkohol bis zu 100 ccm auf. Diese 100 ccm werden nun in einem Schüttelrohr [z. B. dem von HERZFELD (vgl. *Z. Ang.* 1, 583) oder WINDISCH (*Z. Ang.* 2, 427)] mit 1 ccm Schwefelsäure (D: 1,286) und 20 ccm Chloroform geschüttelt und nach dem Abkühlen auf 15°, bei welcher Temp. die ganze Operation durchgeführt werden soll, die Volumzunahme des Chloroforms ermittelt. Die Differenz der Volumenvermehrungen, gemessen an fuselhaltigem und an reinem Sprit, gibt ein Maß für den Gehalt an Fuselöl. Der zu untersuchende Spiritus ist eventuell durch ¹/₄-std. Kochen zunächst von Kohlensäure zu befreien (GLASENAPP, *Z. Ang.* 8, 657; daselbst weitere Anweisungen zur Ausführung des ROESEschen Verfahrens). Verfeinerung des Verfahrens zwecks Analyse von schwach fuselhaltigem Feinsprit (Anreicherung des Fuselöls): STUTZER, MAUL, *Fr.* 35, 159. Zur Leistungsfähigkeit der Methode vgl. auch F. EHRLICH, *B.* 40, 1031. Praktisch erprobte Vorschriften zur Ausführung der modifizierten ROESEschen Methode s.: KÖNIG, Chemie der menschl. Nahrungs- und Genußmittel, 4. Aufl. Bd. III, [Berlin 1910], S. 529; G. LUNGE, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 5. Aufl. Bd. III [Berlin 1905], S. 571. — Für manche Zwecke besser geeignet (vgl. PRINGSHEIM, *Bio. Z.* 3, 234) ist das Verfahren von BECKMANN; dasselbe beruht auf der Veresterung des dem Branntwein durch CCl_4 entzogenen

Amylalkohols mittels salpetriger Säure, Verseifung des Esters und Bestimmung der in Freiheit gesetzten salpetrigen Säure (B., BRÜGGEMANN, *C.* 1899 II, 731); letztere wird am besten durch Titration mit Permanganat bestimmt (B., *C.* 1902 I, 230; 1905 II, 790). — Man verdünnt den Branntwein mit Wasser auf 12—15% Alkohol und schüttelt dreimal je ¼ Stunde mit ⅓ des Gesamtvolumens an Chloroform aus. Die Chloroformlösung wird dreimal mit dem gleichen Volumen Wasser geschüttelt und dann mit einem Gemenge von 30 Tln. H_2O, 2 Tln. H_2SO_4 und 5 Tln. $K_2Cr_2O_7$ versetzt. Man erwärmt 6 Stunden lang auf 85° und destilliert dann mit Wasser das Chloroform und die gebildete Isovaleriansäure ab. Das Destillat wird mit $BaCO_3$ gesättigt und der in Lösung gegangene Baryt bestimmt; er wird als isovaleriansaures Barium berechnet [nach Abzug von etwas $BaCl_2$ aus dem Chlor des $CHCl_3$ herrührend] (MARQUARDT, *B.* 15, 1371). Man verwendet hierzu aus Chloral bereitetes Chloroform und reinigt dieses noch durch sechsstündiges Erwärmen mit etwas Chromsäuregemisch auf 85°; das abdestillierte Chloroform wird durch $BaCO_3$ und Sodalösung von Säure befreit (M., *B.* 15, 1662). ALLEN, CHATTAWAY (*C.* 1891 II, 88) verwenden statt Chloroform Tetrachlorkohlenstoff. Kritischer Vergleich der ALLEN-MARQUARDTschen Methode mit der ROESEschen (SCHIDROWITZ, *Am. Soc.* 29, 561; DUDLEY, *Am. Soc.* 30, 1271) und den andern gebräuchlichen Verfahren, besonders dem von BECKMANN: SCHIDROWITZ, KAYE, *C.* 1905 II, 277; 1906 II, 462. — Man verdünnt den Branntwein mit Wasser auf 20 Vol.-% Alkohol und bestimmt dann seine Steighöhe in einem Capillarrohr. Gleichzeitig führt man denselben Versuch mit einem reinen Weingeist von gleicher Stärke aus. Die Differenz der Steighöhen ergibt den Fuselölgehalt (I. TRAUBE, *B.* 19, 894; *Fr.* 28, 26). Zur Kritik dieses Verfahrens vgl.: STUTZER, REITMAIR; TRAUBE, *Fr.* 26, 382; SELL, *Z. Ang.* 1, 587. — TRAUBE (*B.* 20, 2646, 2827; *Fr.* 28, 28; vgl. DUCLAUX, *J.* 1870, 32; *B.* 7, 596) empfiehlt ferner, den Branntwein usw. mit Wasser auf ca. 20 Vol.-% zu verdünnen und in dem sogenannten Stalagmometer die Anzahl der in einem bestimmten Volum enthaltenen Tropfen zu zählen. Man vergleicht diese Tropfenzahl mit der entsprechenden (kleineren) Zahl, die ein bei gleicher Temperatur mit reinem Weingeist [von 20%] ausgeführter Versuch ergibt. Genauere Resultate liefert eine geeignete Modifikation dieser Methode (Prüfung nach Anreicherung des Fuselöls durch Aussalzen mit Ammoniumsulfat) (TR.) — BARDY (*C. r.* 114, 1201) bestimmte Fuselöl in Alkohol, indem er den mit Kochsalzlösung vermischten Sprit mittels Schwefelkohlenstoffs extrahierte, der CS_2-Lösung den Amyl- und Isobutylalkohol durch Behandeln mit Schwefelsäure entzog, die schwefelsaure Lösung mittels Eisessigs veresterte, und das Vol. der abgeschiedenen Ester bestimmte. — Nach Vorschlag von F. ADAM (*C.* 1899 I, 1226) kann die Reaktion der Alkohole mit Acetylchlorid und Titration der auftretenden Salzsäure zur Bestimmung des Fuselöls benutzt werden. — CH. GIRARD (Analyse des matières alimentaires [Paris 1904], S. 311; zit. nach KÖNIG, Chemie d. menschl. Nahrungs- und Genußmittel Bd. III, [Berlin 1910], S. 536) bestimmte das Fuselöl nach vorangegangener Bindung der Aldehyde durch salzsaures m-Phenylendiamin colorimetrisch mit konz. Schwefelsäure. Vgl. dazu SCHIDROWITZ, KAYE, *C.* 1906 II, 462.

Bestimmung von Äthylalkohol und Wasser im Fuselöl. Man schüttelt 50 ccm Fuselöl mit 100 ccm $CaCl_2$-Lösung (D: 1,225), dann noch zweimal mit je 50 ccm derselben Lösung durch, destilliert von den Chlorcalcium-Auszügen 100 ccm ab und bestimmt deren spez. Gewicht (HANOW in POSTS Chemisch-technischer Analyse, 3. Auflage, Bd. II [Braunschweig 1909], S. 623). Auch gesättigte Kochsalzlösung dient demselben Zweck; nach BALL (*C.* 1905 I, 563) soll das Ausschütteln in Gegenwart von Benzol erfolgen. Vgl. zu diesen Methoden FAUSTEN, BENGS, *Ch. Z.* 33, 1057. — Bestimmung von *Amylalkohol im Fuselöl:* vgl. F., B.

Derivate des Isoamylalkohols.

Die im folgenden aufgeführten Äther und Ester dürften, soweit nicht das Gegenteil besonders ausgesprochen wird, nicht als einheitliche Derivate des Isobutylcarbinols anzusehen sein. Entsprechend der Zusammensetzung des zu ihrer Herstellung verwendeten Isoamylalkohols (vgl. die Bemerkung auf S. 392) ist vielmehr anzunehmen, daß sie ebenfalls Gemische von Isomeren sind. Das gleiche gilt für die Schwefelverbindungen S. 405—406.

Methyl-isoamyl-äther $C_6H_{14}O = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Natriumisoamylat und Methyljodid oder aus Natriummethylat und Isoamyljodid (WILLIAMSON, *A.* 81, 80). — Flüssig. $Kp_{765,4}$: 91—91,3°. D_4^{o}: 0,6871 (R. SCHIFF, *B.* 19, 561). Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* 66, 387. Bei der Reaktion mit Acetylchlorid in Gegenwart von $ZnCl_2$ entstehen CH_3Cl, $C_5H_{11}Cl$, Methyl- und Amyl-acetat (DESCUDÉ, *A. ch.* [7] 29, 499).

Als einheitlicher Isobutylcarbinol-methyläther ist vielleicht die bei 91—92° siedende Verbindung aufzufassen, welche aus Chlordimethyläther $CH_3 \cdot O \cdot CH_2Cl$ und Iso-

butylmagnesiumbromid $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot MgBr$ erhalten wird. (Vgl. HAMONET, *Bl.* [4] 3, 257.)

Äthyl-isoamyl-äther $C_7H_{16}O = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Natriumisoamylat und Äthyljodid oder aus Natriumäthylat und Isoamyljodid (WILLIAMSON, *A.* 81, 79). Aus Isoamylalkohol und Äthyljodid bei Gegenwart von KOH (GUTHRIE, *A.* 105, 38). — *Darst.* Durch Einw. einer 85%igen Schwefelsäure auf ein Gemisch gleicher Teile Äthyl- und Amyl-Alkohol bei 135—140°, neben Diäthyläther und Diamyläther; die Fraktion 79—81° wird in Wasser gegossen und das sich abscheidende Öl destilliert (PETER, *B.* 32, 1419). — Kp: 112° (W.). D^{18}: 0,764 (REBOUL, TRUCHOT, *Z.* 1867, 439). Absorptionsspektrum: SPRING, *R.* 16, 1. — Gibt beim Erhitzen mit Benzoyljodid Äthyljodid, Isoamyljodid, Benzoesäureäthylester und Benzoesäureisoamylester (KISHNER, *C.* 1909 II, 1132).

Propyl-isoamyl-äther $C_8H_{18}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Propylalkohol und Isoamyljodid bei Gegenwart von KOH (CHANCEL, *A.* 151, 305). Aus Brommethyl-isoamyl-äther $C_5H_{11}\cdot O\cdot CH_2Br$ und Äthylmagnesiumbromid (HAMONET, *C. r.* 138, 814; *Bl.* [4] 3, 257). — Kp: 125—130° (CH.), 130° (H.).

γ-Chlorpropyl-isoamyl-äther $C_8H_{17}OCl = ClCH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Natriumisoamylat und Trimethylenchlorobromid (H., *Bl.* [3] 33, 527). — Farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp: 187—188°. D^{15}: 0,939.

γ-Jodpropyl-isoamyl-äther $C_8H_{17}OI = ICH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus γ-Chlorpropyl-isoamyl-äther und NaI in siedender alkoh. Lösung (H., *Bl.* [3] 33, 527). — Schwach gefärbte Flüssigkeit. Kp_{20}: 112°. D^{15}: 1,353.

n-Butyl-isoamyl-äther $C_9H_{20}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Brommethyl-isoamyl-äther und Propylmagnesiumjodid (H., *C. r.* 138, 1610 Anm. 2). — Flüssig. Kp_{760}: 157°.

δ-Brombutyl-isoamyl-äther $C_9H_{19}OBr = BrCH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einleiten von HBr in Tetramethylenglykol-diisoamyläther bei gewöhnlicher Temperatur, neben 1.4-Dibrombutan (H., *C. r.* 138, 975; *Bl.* [3] 33, 522). — Farblose Flüssigkeit von angenehmem Fruchtgeruch. Kp_{18}: 114—115°. D^{15}: 1,14.

δ-Jodbutyl-isoamyl-äther $C_9H_{19}OI = ICH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von δ-Brombutyl-isoamyl-äther mit NaI in alkoh. Lösung (H., *C. r.* 138, 976; *Bl.* [3] 33, 522). Aus Methylendijodid und der Mg-Verbindung des γ-Jodpropyl-isoamyl-äthers in geringer Ausbeute (H., *Bl.* [3] 33, 526). — Schwach gefärbte Flüssigkeit. Kp_{22}: 128—129°. D^{15}: 1,523.

[ε-Brom-n-amyl]-isoamyl-äther $C_{10}H_{21}OBr = BrCH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch vorsichtige Einw. von HBr-Gas auf Pentamethylenglykol-diisoamyläther in der Kälte (H., *C. r.* 138, 1611; *Bl.* [3] 33, 530). — Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp_{20}: 130—131°. D^{15}: 1,13.

Gemischter Äther aus Isoamylalkohol und aktivem Amylalkohol, akt.-Amyl-isoamyl-äther $C_{10}H_{22}O = (CH_3)(C_2H_5)CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus akt. Amylbromid $(CH_3)(C_2H_5)CH\cdot CH_2Br$ und Natriumisoamylat beim Erhitzen (GUYE, GAUTIER, *Bl.* [3] 11, 1176). — Kp: 170,4°. D: 0,774. α_D: +0,29° (l = 50 mm).

Diisoamyläther $C_{10}H_{22}O = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2]_2O$. *B.* Bei der Einw. von Ag_2O auf Isoamyljodid (neben anderen Produkten) (WURTZ, *J.* 1856, 563). Aus 1 Tl. Isoamyljodid und 10 Tln. Isoamylalkohol beim Erhitzen auf 200° unter Druck (FRIEDEL, *Bl.* [2] 13, 2; GEUVRESSE, *Bl.* [3] 11, 890). Aus Isoamylalkohol bei 200° durch Metallsalze (ODDO, *G.* 31 I, 328). Beim Erhitzen von Isoamylalkohol in Gegenwart von salzsaurem Chinolin im Rohr auf 180° (VAN HOVE, *C.* 1907 I, 234). — *Darst.* Aus Isoamylalkohol durch Erhitzen mit $^1/_{10}$ Gewichtsteil Methionsäure oder konz. Schwefelsäure (SCHRÖTER, SONDAG, *B.* 41, 1922, 1924; D.R.P. 200150; *C.* 1908 II, 551). — Kp: 170—175°; D^0: 0,7994 (W.). Kp: 172,5—173°; D_4^5: 0,78073; D_{25}^{25}: 0,77408 (PERKIN, *J. pr.* [2] 31, 513). Kp: 172,2°; $D^{9,5}$: 0,7767 (VAN HOVE). Kp_{760}: 169,6—170,6°; Kp_{14}: 59,5—60° (SCH., So.). Molekularrefraktion und -dispersion: GLADSTONE, *Soc.* 59, 295. Spez. Wärme, latente Verdampfungswärme: KURBATOW, *C.* 1909 I, 635. Dielektrizitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 308. — Beim Kochen mit Brom und Schwefel entstehen $C_5H_{11}Br$ und Bromisovaleraldehyd.

Äthyl-isoamyl-ester der schwefligen Säure $C_7H_{16}O_3S = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot SO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natriumisoamylat und $ClSO\cdot O\cdot C_2H_5$ bei 120° (CARIUS, *A.* 111, 101). — Ölig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 200—225°.

Diisoamylester der schwefligen Säure $C_{10}H_{22}O_3S = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O]_2SO$. *B.* Aus Isoamylalkohol und S_2Cl_2 (CARIUS, FRIES, *A.* 109, 7). — Dickflüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 230—250°.

Monoisoamylester der Schwefelsäure, Isoamylschwefelsäure $C_5H_{12}O_4S = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot SO_3H$. *B.* Aus Isoamylalkohol und Schwefelsäure von 66° Bé (CAHOURS, *A.* **30**, 291; MARCKWALD, *B.* **35**, 1598). — Sirup. Zersetzt sich beim Stehen. Leicht löslich in Wasser (KEKULÉ, *A.* **75**, 277). — $NH_4\cdot C_5H_{11}O_4S$ (K.). — $Na\cdot C_5H_{11}O_4S + 1\frac{1}{2}H_2O$. Krystalle (K.). — $K\cdot C_5H_{11}O_4S + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (K.). $D^{16,6}$: 1,144 (ILLINGWORTH, HOWARD, *J.* **1884**, 203). Liefert beim Erhitzen auf 240—314° Trimethyläthylen, Isoamylalkohol und SO_2 (NEF, *A.* **318**, 49). Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Kali auf 130° Diisoamyläther (N.). — $Cu(C_5H_{11}O_4S)_2 + 4H_2O$ (K.). — $Ag\cdot C_5H_{11}O_4S$ (K.). — $Mg(C_5H_{11}O_4S)_2 + 4H_2O$ (K.). — $Ca(C_5H_{11}O_4S)_2$. Krystallisiert nach CAHOURS mit $1H_2O$, nach KEKULÉ mit $2H_2O$. — $Sr(C_5H_{11}O_4S)_2 + 2H_2O$ (K.). — $Ba(C_5H_{11}O_4S)_2 + 2H_2O$. Tafeln (CA.; K.). $D^{21,3}$: 1,623 (CLARKE, *B.* **11**, 1506). Das isoamylschwefelsaure Barium ist viel weniger löslich als das d-amylschwefelsaure Barium (PASTEUR, *A.* **96**, 256); über seine Benutzung zur Reindarstellung des Isoamylalkohols s. S. 393. Von dem reinen wasserfreien isoamylschwefelsauren Barium lösen 100 Tle. Wasser nach BALBIANO (*B.* **9**, 1437) bei 10° 9,7 Tle., nach MARCKWALD (*B.* **35**, 1599) bei 19,3° 11,85 Tle., bei 20,5° 12,15 Tle. Es bildet mit dem Bariumsalz sowohl der aktiven wie der inaktiven Amylschwefelsäure $(CH_3)(C_2H_5)CH\cdot CH_2\cdot O\cdot SO_3H$ eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen, deren Löslichkeit von der Zusammensetzung abhängt (M., *B.* **35**, 1597; **37**, 1042; M., NOLDA, *B.* **42**, 1587). — $Zn(C_5H_{11}O_4S)_2 + 2H_2O$ (K.). — $Hg(C_5H_{11}O_4S)_2 + 2H_2O$ (K.). — $Pb(C_5H_{11}O_4S)_2 + H_2O$ (CA.; K.). — $Mn(C_5H_{11}O_4S)_2 + 4H_2O$ (K.). — $Ni(C_5H_{11}O_4S)_2 + 2H_2O$ (K.).

Äthyl-isoamyl-sulfat $C_7H_{16}O_4S = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot SO_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chlorsulfonsäureäthylester und Natriumisoamylat unter Kühlung (BUSHONG, *Am.* **30**, 218). — Farbloses Öl von bananenähnlichem Geruch. Kp_{15}: 127—128°. D^{20}. 1,079. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin; unlöslich in kaltem Wasser. Wird von kaltem Wasser nicht zersetzt.

Diisoamyl-sulfat $C_{10}H_{22}O_4S = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O]_2SO_2$. *B.* Beim Durchleiten von SO_2 durch erwärmtes Isoamylnitrit (CHAPMAN, *B.* **3**, 920). Durch Einw. von SO_2Cl_2 auf Natriumisoamylat in absol. Äther (BUSHONG, *Am.* **30**, 221). Beim Erhitzen von Isoamyljodid und Silbersulfat in absolutem Äther auf 130—150° (neben Äthyl-isoamyl-äther und Diisoamyläther) (NEF, *A.* **318**, 42). — Kp_{30}: 145—155°; Kp_{15}: 140—145° (geringe Zersetzung) (N.); Kp_{12}: 149—151° (B.). — Liefert beim Erhitzen auf 190—210° Trimethyläthylen, CO_2, SO_2, ein mit Wasserdampf nicht flüchtiges Harz, Kohle und geringe Mengen H_2SO_4.

Isoamylthioschwefelsäure, Isoamylunterschweflige Säure $C_5H_{12}O_3S_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot SO_2\cdot OH$. Das Salz $Na\cdot C_5H_{11}S_2O_3 + 2H_2O$ krystallisiert in großen Blättern (SPRING, LEGROS, *B.* **15**, 1938).

Isoamylester der salpetrigen Säure, Isoamylnitrit, Amylnitrit $C_5H_{11}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot NO$. *B.* Bei der Destillation von isoamylschwefelsaurem Kalium mit Salpeter (NADLER, *A.* **116**, 176). — *Darst.* Man leitet salpetrige Säure (aus Stärke und konzentrierter Salpetersäure bereitet) in auf 60—70° erwärmten Isoamylalkohol (BALARD, *A.* **52**, 315). Man destilliert die Lösung von 26 Tln. KNO_2 in 15 Tln. H_2O mit einem Gemisch aus 30 Tln. Isoamylalkohol und 30 Tln. H_2SO_4 (RENARD, *J.* **1874**, 352; HILGER, *J.* **1874**, 352). Durch Einleiten von überschüssigem Nitrosylchlorid in ein äquimolekulares Gemisch von Isoamylalkohol und trocknem Pyridin unter Eiskühlung (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* **136**, 1564; *Bl.* [3] **29**, 959). — Fruchtartig riechende Flüssigkeit. Kp: 99° (GUTHRIE, *A.* **111**, 82), 97—98° (CHAPMAN, *Z.* **1867**, 734), 94—95° (HILGER). D: 0,902 (HILGER); D^{15}: 0,880 (DUNSTAN, WILLIAMS, *J.* **1888**, 1418); D_4^{20} : 0,8717 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 216). Schwer löslich in Wasser; mischbar mit Alkohol, Äther. $n_\alpha^{20,7}$: 1,38486; $n_D^{20,7}$: 1,38708; $n_\gamma^{20,7}$: 1,39761 (BRÜHL). Absorptionsspektrum: BALY, DESCH, *Soc.* **93**, 1757. Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 812,64 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 343). — H_2O_2 wirkt unter Bildung von HNO_3 und Isoamylalkohol ein, Äthylhydroperoxyd erzeugt Äthylnitrat und Isoamylalkohol (BAEYER, VILLIGER, *B.* **34**, 757, 758). Einw. von Chlor: GUTHRIE, *A.* **111**, 84. Einw. von Phosphor: G., *A.* **111**, 84. Einw. von Natrium: CHAPMAN, *Z.* **1868**, 173. Beim Zersetzen mit alkoholischer Chlorwasserstoffsäure entstehen NO, NH_3 und ein bei 195—201° unter 35 mm siedendes Öl $C_{10}H_{20}O_2$ (KISSEL, Ж. **28**, 889; **32**, 390; *C.* **1900** II, 722). Durch Behandlung mit HCl in Isoamylalkohol entstehen alkaliunlösliche Fraktionen von der Zusammensetzung $C_{10}H_{22}O_2$, welche teils mit Wasserdampf flüchtig, teils nicht damit flüchtig sind; aus dem nicht flüchtigen Produkt wurde durch Oxydation mit $KMnO_4$ eine Säure $C_{12}H_{24}O_4$ — die krystallinischen Salze $Ca(C_{12}H_{23}O_4)_2$ und $Ag\cdot C_{12}H_{23}O_4$ bildend — erhalten (K., Ж. **32**, 390; *C.* **1900** II, 722). Mit rauchender Salzsäure entstehen Isoamylalkohol und Nitrosylchlorid, mit Phosphoroxychlorid Isoamylphosphat und Nitrosylchlorid, mit Acetylchlorid Isoamylacetat und Nitrosylchlorid (HENRY, *Bl.* [3] **8**, 954). Beim Erhitzen mit einem Gemisch von 2 Tln. Wasser und 1 Tl. konz.

Schwefelsäure auf 100° entstehen SO_2, NO, Isovaleriansäureisoamylester und etwas Isovaleriansäure (CHAPMAN, *Z.* **1866**, 570). Verhalten gegen konz. Schwefelsäure: CHAPMAN, *Z.* **1866**, 570; BERTONI, TROFFI, *J.* **1883**, 853. Einw. von P_2O_5: CHAPMAN, *Z.* **1866**, 569. Beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ entstehen Isovaleraldehyd, Isovaleriansäureisoamylester, Stickoxyd und Stickstoff (CHAPMAN, *Z.* **1868**, 173). Setzt sich mit Methylalkohol sehr leicht um in Isoamylalkohol und Methylnitrit; analog, nur weniger vollständig, wirkt Äthylalkohol ein, und noch unvollständiger erfolgt die Umsetzung mit Propylalkohol (BERTONI, *G.* **12**, 438; BERTONI, TROFFI, *G.* **14**, 23). Beim Erhitzen mit Natriummethylat entstehen Methylisoamyl-äther und Natriumnitrit (CHAPMAN, *Z.* **1868**, 172). Gibt mit Äthylzinkjodid β-Diäthylhydroxylamin (BEWAD, *B.* **40**, 3071; *C.* **1908** I, 115). Das Einatmen der Dämpfe des Isoamylnitrits bewirkt Rötung des Gesichtes, Benommenheit und beschleunigte Herzaktion. Zur physiologischen Wirkung vgl.: O. LOEB, *A. Pth.* **51**, 79. — Prüfung des Isoamylnitrits: Deutsches Arzneibuch, 5. Ausgabe [1910] S. 51.

Isoamylester der Salpetersäure, Isoamylnitrat $C_5H_{11}O_3N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Aus Isoamylalkohol, HNO_3 und Harnstoff (RIECKHER, *J.* **1847/48**, 699; P. HOFMANN, *J.* **1847/48**, 699). Durch Eintropfen von Isoamylalkohol oder einem Gemisch von Isoamylalkohol mit konz. Schwefelsäure in ein durch Eis gekühltes Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure (D: 1,36) und 3 Vol. konzentrierte Schwefelsäure (CHAPMAN, SMITH, *Z.* **1868**, 174; CHAMPION, *C. r.* **78**, 1151). Durch tropfenweises Eintragen von 1 Tl. Isoamylalkohol in 3 Tle. absoluter Salpetersäure bei 0—5°; Ausbeute theoretisch (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* **136**, 1563; *Bl.* [3] **29**, 957). — Kp: 147—148°; $D^{7,5}$: 1,000 (CHAPMAN, SMITH, *Z.* **1868**, 174). $Kp_{757,8}$: 147,2—147,4°; D_4^{17}: 0,8698 (R. SCHIFF, *B.* **19**, 567). $D_4^{21,7}$: 0,9961 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 216). $n_\alpha^{21,7}$: 1,40987; $n_D^{21,7}$: 1,41219; $n_\gamma^{21,7}$: 1,42261 (BRÜHL). Molekularbrechungsvermögen: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] **31**, 359; LÖWENHERZ, *B.* **23**, 2180; BRÜHL. Dielektrizitätskonstante: MATHEWS, *C.* **1906** I, 224. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* **24** II, 166. — Über die Verseifung durch Alkalien in Gegenwart reduzierender Substanzen vgl.: KLASON, CARLSON, *B.* **40**, 4183; CARLSON, *B.* **40**, 4191; *C.* **1908** I, 934; GUTMANN, *B.* **41**, 2053. Beim Eintropfen in eine warme Mischung von 20 Tln. Eisessig mit 1 Tl. konz. Schwefelsäure entsteht Isoamylacetat unter Entwicklung von CO_2 und $CH_3\cdot O\cdot NO$ (CHAPMAN, SMITH, *Z.* **1869**, 432).

Monoisoamylester der phosphorigen Säure, Monoisoamylphosphit, Isoamylphosphorige Säure $C_5H_{13}O_3P = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot P(OH)_2$. *B.* Aus Isoamylalkohol und PCl_3 neben Diisoamylphosphit (WURTZ, *A.* **58**, 81). — Ölige Flüssigkeit. Schwerer als Wasser. Löslich in Wasser. Leicht löslich in verd. Sodalösung. Zersetzt sich schnell.

Diisoamylester der phosphorigen Säure, Diisoamylphosphorige Säure $C_{10}H_{23}O_3P = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O]_2P\cdot OH$. *B.* Aus Isoamylalkohol und PCl_3 neben isoamylphosphoriger Säure (WURTZ, *A.* **58**, 75). — Nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit. Spez. Gew.: 0,967 bei 19,5°. Löst sich kaum in verdünnter Sodalösung.

Triisoamylester der phosphorigen Säure $C_{15}H_{33}O_3P = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O]_3P$. *B.* Aus PCl_3 und $C_5H_{11}\cdot ONa$ (RAILTON, *A.* **92**, 350). — Siedet bei 270—275° (265—270° im Wasserstoffstrome); spez. Gew.: 0,9005 bei 15° (JÄHNE, *A.* **256**, 285).

Dichlorid der isoamylphosphorigen Säure $C_5H_{11}OCl_2P = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot PCl_2$. *B.* Aus PCl_3 und Fuselöl, neben anderen Produkten (MENSCHUTKIN, *A.* **139**, 348). — Kp: 173°; D^0: 1,109 (M.). Kp: 178°; D_4^0: 1,1563; D_4^{20}: 1,1364; D_4^{171}: 1,0144; $[n]_D$: 1,45566 (KOWALEWSKY, Ж. **29**, 220; *C.* **1897** II, 333).

Monoisoamylester der Phosphorsäure, Monoisoamylphosphat, Isoamylphosphorsäure $C_5H_{13}O_4P = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot PO(OH)_2$. *B.* Aus Isoamylalkohol und sirupdicker H_3PO_4 (GUTHRIE, *A.* **99**, 57). — Die Säure krystallisiert; ihre Salze sind meist schwer löslich. — $CuC_5H_{11}O_4P$. — $Ag_2C_5H_{11}O_4P$. — $BaC_5H_{11}O_4P$. — $PbC_5H_{11}O_4P$.

Diisoamylester der Phosphorsäure, Diisoamylphosphorsäure $C_{10}H_{23}O_4P = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O]_2PO\cdot OH$. *B.* Aus Isoamylalkohol und Bromphosphor (KRAUT, *A.* **118**, 102). — $AgC_{10}H_{22}O_4P + C_{10}H_{23}O_4P$. — $AgC_{10}H_{22}O_4P$. Nadeln. — $Ca(C_{10}H_{22}O_4P)_2$. Nadeln. 100 Tle. H_2O lösen bei 18° 1,605 Tle. und bei 100° nur 0,873 Tle. des Salzes.

Tetraisoamylester der Pyrophosphorsäure $C_{20}H_{44}O_7P_2 = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O]_4P_2O_3$. *B.* Aus dem Ag-Salz der Pyrophosphorsäure und Isoamyljodid (CAVALIER, *C. r.* **142**, 886). — Flüssig. Löslich in Benzol, CS_2, CCl_4, Äther, unlöslich in Wasser.

Monoisoamylester der Thiophosphorsäure, Isoamylthiophosphorsäure $C_5H_{13}O_3SP = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot PS(OH)_2$. *B.* Aus Isoamylalkohol und $PSCl_3$ (CHEVRIER, *J.* **1869**, 344). — $Na_2C_5H_{11}O_3SP$. — $BaC_5H_{11}O_3SP + H_2O$.

Triisoamylester der Thiophosphorsäure $C_{15}H_{33}O_3SP = (C_5H_{11})_3PO_3S$. *B.* Aus $PSCl_3$ und Natriumisoamylat (CHEVRIER, *Z.* **1869**, 413). — Flüssig. Destilliert unzersetzt im Dampfstrome. Spez. Gew.: 0,849 bei 12°.

Diisoamylester der Dithiophosphorsäure $C_{10}H_{23}O_2S_2P = (C_5H_{11})_2PHO_2S_2$. *B.* Neben tetrathiophosphorsaurem Triisoamylester, bei der Einw. von P_2S_5 auf Isoamylalkohol (KOWALEWSKY, *A.* 119, 311). — Die Säure ist ein Sirup. Die Salze der Alkalien und Erden sind in Wasser löslich. Die Salze der schweren Metalle bilden käsige Niederschläge, die in Wasser unlöslich sind, sich aber in Alkohol, Äther und Benzol, besonders in der Wärme leicht lösen und meist unter 100° schmelzen. — $Pb(C_{10}H_{22}O_2S_2P)_2$. Prismen oder Täfelchen. F: 70°.

Triisoamylester der Tetrathiophosphorsäure $C_{15}H_{33}S_4P = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S]_3PS$. *B.* Siehe den Diisoamylester der Dithiophosphorsäure. — Gelb, dickflüssig. Zersetzt sich oberhalb 100° unter Bildung von Diisoamylsulfid (KOWALEWSKY, *A.* 119, 310).

Triisoamylester der arsenigen Säure, Triisoamylarsenit $C_{15}H_{33}O_3As = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O]_3As$. *B.* Aus $AsBr_3$ und Natriumisoamylat (CRAFTS, *Bl.* [2] 14, 105). Durch Erhitzen von As_2O_3 mit Isoamylalkohol, wobei das entstehende Wasser in dem Maße seiner Bildung durch fraktionierte Destillation entfernt wird (AUGER, *C. r.* 143, 909). Man kocht Isoamylalkohol unter Rückfluß mit As_2O_3 in einem Kolben, auf den ein mit wasserfreiem $CuSO_4$ beschickter Soxhlet-Apparat zur Bindung des entstandenen Wassers gesetzt ist (LANG, MACKEY, GORTNER, *Soc.* 93, 1367). — Flüssig. Siedet bei gewöhnlichem Druck unter teilweiser Zersetzung bei 288°; Kp_{60}: 193—194° (CRAFTS). Kp_{20}: 185°; D: 1,050 (L., M., G.) Wird durch Wasser schnell gespalten.

Triisoamylester der antimonigen Säure, Triisoamylantimonit $C_{15}H_{33}O_3Sb = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O]_3Sb$. *B.* Man kocht Isoamylalkohol mit Sb_2O_3 unter Rückfluß in einem Kolben, der einen mit wasserfreiem Kupfersulfat gefüllten Soxhlet-Apparat zur Bindung des entstandenen Wassers trägt (MACKEY, *Soc.* 95, 606). — Gelbe Flüssigkeit. Kp_{30}: 163°. D: 1,081. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol. Zersetzt sich bei 250°. Wird durch Wasser sofort gespalten.

Tris-isoamyloxy-silican, Tris-isoamyloxy-monosilan, Silicoorthoameisensäure-triisoamylester $C_{15}H_{34}O_3Si = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O]_3SiH$. *B.* Aus $SiHCl_3$ und Isoamylalkohol (TAURKE, *B.* 38, 1662). — Kp: 302°. D_4^{15}: 0,895.

Triäthyl-isoamyl-ester der Orthokieselsäure, Triäthyl-isoamyl-orthosilicat $C_{11}H_{26}O_4Si = (C_2H_5\cdot O)_3Si\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Destillieren eines Gemisches von 1 Mol.-Gew. $(C_2H_5\cdot O)_3SiCl$ und 1 Mol.-Gew. Isoamylalkohol (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [4] 9, 16). — Flüssig. Kp: 216—225°.

Dimethyl-diisoamyl-ester der Orthokieselsäure, Dimethyl-diisoamyl-orthosilicat $C_{12}H_{28}O_4Si = (CH_3\cdot O)_2Si[O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus $(CH_3\cdot O)_2SiCl_2$ und Isoamylalkohol (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [4] 9, 46). — Flüssig. Kp: 225—235°.

Diäthyl-diisoamyl-ester der Orthokieselsäure, Diäthyl-diisoamyl-orthosilicat $C_{14}H_{32}O_4Si = (C_2H_5\cdot O)_2Si[O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus $(C_2H_5\cdot O)_2SiCl_2$ und Isoamylalkohol (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [4] 9, 19). — Kp: 245—250°. D^0: 0,915.

Äthyl-triisoamyl-ester der Orthokieselsäure, Äthyl-triisoamyl-orthosilicat $C_{17}H_{38}O_4Si = C_2H_5\cdot O\cdot Si[O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_3$. *B.* Aus $C_2H_5\cdot O\cdot SiCl_3$ und Isoamylalkohol (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [4] 9, 19). — Flüssig. Kp: 280—285°. D^0: 0,913.

Tetraisoamylester der Orthophosphorsäure, Tetraisoamyl-orthosilicat $C_{20}H_{44}O_4Si = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O]_4Si$. *B.* Aus $SiCl_4$ und Isoamylalkohol (EBELMEN, *A.* 57, 344). — Flüssig. Kp: 322—325°. D^{20}: 0,868.

Isoamylester der Metaborsäure, Isoamylmetaborat $C_5H_{11}O_2B = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot BO$. *B.* Beim Erhitzen von Isoamylalkohol mit Borsäureanhydrid, neben anderen Produkten (SCHIFF, *A. Spl.* 5, 189). — Öl. D^0: 0,971; D^{20}: 0,949.

Diäthyl-isoamyl-ester der Borsäure, Diäthyl-isoamyl-borat $C_9H_{21}O_3B = (C_2H_5\cdot O)_2B\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Äthylmetaborat $C_2H_5\cdot O\cdot BO$ mit Isoamylalkohol, neben anderen Produkten (SCHIFF, *A. Spl.* 5, 193). — Flüssig. Kp: 173° bis 175°. D^{26}: 0,858.

Äthyl-diisoamyl-ester der Borsäure, Äthyl-diisoamyl-borat $C_{12}H_{27}O_3B = C_2H_5\cdot O\cdot B[O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Erhitzen von Äthylmetaborat mit Isoamylalkohol, neben anderen Produkten (SCHIFF, *A. Spl.* 5, 193). — Flüssig. Kp: 210—215°. D^0: 0,876. D^{20}: 0,852.

Triisoamylester der Borsäure, Triisoamyl-borat $C_{15}H_{33}O_3B = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O]_3B$. *B.* Aus Isoamylalkohol beim Erhitzen mit Borsäureanhydrid, neben anderen Produkten (SCHIFF, *A. Spl.* 5, 187). Aus Triäthylborat durch Erhitzen mit Isoamylalkohol (SCH., *A. Spl.* 5, 187). Aus Boryldisulfat $(SO_4)_3B_2O_3$ und Isoamylalkohol (PICTET, KARL, *Bl.* [4] 3, 1123). — Flüssig. Kp: 254° (SCH.), 255° (P., K.). D^0: 0,872 (SCH.); D_4^{20}: 0,87112 (GHIRA, *G.* 23 II, 9). n_D: 1,42083 (GHIRA, *G.* 23 I, 456).

3-Chlor-2-methyl-butanol-(4), Chlor-isoamylalkohol, Amylenchlorhydrin $C_5H_{11}OCl = (CH_3)_2CH\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Isopropyläthylen $(CH_3)_2CH\cdot CH:CH_2$ und unterchloriger Säure (HENRY, *C.* **1906** II, 1551; *R.* **26**, 141). — Kp_{750}: 142—145°. Mit HNO_3 entsteht α-Chlorisovaleriansäure $(CH_3)_2CH\cdot CHCl\cdot CO_2H$.

2.3-Dibrom-2-methyl-butanol-(4), Dibrom-isoamylalkohol $C_5H_{10}OBr_2 = (CH_3)_2CBr\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Dimethylallylalkohol $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot OH$ und Brom in Chloroformlösung (COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 662). — Nadeln (aus Petroläther). F: 37—38°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

3-Nitro-2-methyl-butanol-(4), Nitroisobutyl-carbinol, Nitroisoamylalkohol $C_5H_{11}O_3N = (CH_3)_2CH\cdot CH(NO_2)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus 1-Nitro-2-methyl-propan und Formaldehyd (HENRY, *C.* **1897** II, 337). — *Darst.* Aus je einem Mol.-Gew. primärem Nitroisobutan und Formaldehyd in Gegenwart von K_2CO_3 (SHAW, *C.* **1898** I, 439). — Farblose, schwach riechende Flüssigkeit. Kp_{34}: 138—139°. D^{13}: 1,0966 (S.). Unlöslich in Wasser.

Nitrat des 3-Nitro-2-methyl-butanols-(4), Nitroisoamylnitrat $C_5H_{10}O_5N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH(NO_2)\cdot CH_2\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Nitroisobutylcarbinol und Salpeterschwefelsäure (SHAW, *C.* **1898** I, 439). — D^{15}: 1,2373.

3-Chlor-3-nitro-2-methyl-butanol-(4), Chlornitroisobutylcarbinol $C_5H_{10}O_3NCl = (CH_3)_2CH\cdot CCl(NO_2)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Chlornitroisobutan und Formaldehyd in Gegenwart von K_2CO_3 (SHAW, *C.* **1898** I, 439). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{36}: 153°. D^{13}: 1,2587.

2-Methyl-butanthiol-(4), Isoamylmercaptan $C_5H_{12}S = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SH$. *B.* Aus $C_5H_{11}\cdot SO_4K$ und KSH (KRUTZSCH, *A.* **52**, 317). Aus $C_5H_{11}Cl$ und KSH (BALARD, *A.* **52**, 313). — Kp_{760}: 120,1° (korr.) (KOPP, *A.* **95**, 346); Kp_{760}: 129,5° (FERRETTO, *G.* **30** I, 297); Kp_{763}: 116,6—118° (korr.) (NASINI, *B.* **15**, 2883). D^0: 0,8548; $D^{16,9}$: 0,8405 (KOPP); D_4^{20}: 0,83475 (NASINI). n_α: 1,43824; n_D: 1,44118; n_γ: 1,45308 (NASINI). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 532. Mol. Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 992,0 Cal. (BERTHELOT, *C. r.* **132**, 56). Kritische Temperatur: FERRETTO, *G.* **30** I, 298. Dielektrizitätskonstante: EGGERS, *C.* **1904** I, 1390. — Liefert mit Benzonitril + HCl-Gas Benziminothioisoamyläther (PINNER, KLEIN, *B.* **11**, 1825). — Auro-isoamylmercaptid $Au\cdot S\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Isoamylmercaptan und Goldchlorid (HERRMANN, *B.* **38**, 2814). Weißer Niederschlag. In siedendem Toluol beträchtlich löslich, sonst unlöslich. Nicht schmelzbar. Bräunt sich bei ca. 150° unter Bildung eines öligen Destillates und Hinterlassung von metallischem Gold. — Über Plato-isoamylmercaptid $Pt(S\cdot C_5H_{11})_2$ s. BLOMSTRAND, *J. pr.* [2] **38**, 523.

Methyl-isoamyl-sulfid $C_6H_{14}S = CH_3\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isoamylmercaptan, gelöst in Äther, Na und CH_3I (OBERMEYER, *B.* **20**, 2925). — Flüssig. Kp: 136—138°.

Äthyl-isoamyl-sulfid $C_7H_{16}S = C_2H_5\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Isoamylmercaptannatrium mit C_2H_5I (SAIZEW, *A.* **139**, 361). — Flüssig. Kp: 158—159°. D^0: 0,852 (S.). $Kp_{754,7}$: 159,7—160,1° (BECKMANN, *J. pr.* [2] **17**, 449). Unlöslich in Wasser. Beim Erhitzen mit CH_3I auf 100° entsteht Trimethylsulfoniumjodid (SAIZEW, *A.* **144**, 145).

Äthyl-isoamyl-sulfoxyd $C_7H_{16}OS = C_2H_5\cdot SO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Äthyl-isoamyl-sulfid durch Einw. von Salpetersäure (SAIZEW, *A.* **139**, 362; BECKMANN, *J. pr.* [2] **17**, 449). — Gelbes Öl. Erstarrt im Kältegemisch. Nicht unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in Wasser.

Äthyl-isoamyl-sulfon $C_7H_{16}O_2S = C_2H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Äthyl-isoamyl-sulfoxyd und $KMnO_4$ (BECKMANN, *J. pr.* [2] **17**, 450). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei +13,5°. Kp: 270°. D^{18}: 1,0315.

Methyl-äthyl-isoamyl-sulfoniumhydroxyd, Methyl-äthyl-isoamyl-sulfinhydroxyd $C_8H_{20}OS = (CH_3)(C_2H_5)[(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2]S\cdot OH$. — $C_8H_{19}S\cdot Cl + 2HgCl_2$. Nadeln. F: 83° (STRÖMHOLM, *B.* **31**, 2286). — $C_8H_{19}S\cdot Cl + 6HgCl_2$ (STR., *B.* **31**, 2286). — $(C_8H_{19}S\cdot Cl)_2 + PtCl_4$. Prismen (STRÖMHOLM, *B.* **33**, 832).

Diisoamylsulfid $C_{10}H_{22}S = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2]_2S$. *B.* Durch Erhitzen von Isoamylchlorid mit Schwefelkalium (BALARD, *A.* **52**, 312). — Flüssig. Riecht in reinem Zustande ätherisch (FINCKH, *B.* **27**, 1239). Kp: 216° (B.); Kp_{754}: 214,2—215° (korr.) (NASINI, *B.* **15**, 2883); Kp: 209—211° (unkorr.) (FINCKH). D_4^{20}: 0,84314 (NASINI). n_α: 1,44966; n_D: 1,45238; n_γ: 1,46447 (NASINI). Mol. Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1775,7 Cal. (BERTHELOT, *C. r.* **132**, 56). Kritische Temperatur: FERRETTO, *G.* **30** I, 298. — Beim Einleiten von Chlor in Gegenwart von etwas Jod entstehen Isoamylchlorid, $C_4H_9\cdot CHCl_2$, $C_4H_9\cdot CCl_3$, $C_5H_8Cl_4$, $C_5H_7Cl_5$, $C_5H_6Cl_6$ (SPRING, LECRENIER, *Bl.* [2] **48**, 626).

$[(C_5H_{11})_2S]_2 + SnCl_4$. F: 64° (WERNER, *Z. a. Ch.* 17, 102). — $[(C_5H_{11})_2S]_2 + SnBr_4$. F: 45—46° (W.). — $[(C_5H_{11})_2S]_2 + PdCl_2$. Gelbbraune monokline Tafeln. F: 95° (ARDELL, *Z. a. Ch.* 14, 143). — $[(C_5H_{11})_2S]_2 + PdBr_2$. F: 133° (A.). — $[(C_5H_{11})_2S]_2 + PdI_2$. Braunrot. F: 143° (A.) — $[(C_5H_{11})_2S]_2 + Pd(NO_2)_2$. F: 180° (A.). — $[(C_5H_{11})_2S]_2 + PtCl_2$. Rotgelbe Krystalle (BLOMSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 525). — $[(C_5H_{11})_2S]_2 + PtI_2$. Rote Krystalle. Leicht löslich in Chloroform, schwer löslich in Alkohol (BL.).

Diisoamylsulfoxyd $C_{10}H_{22}OS = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2]_2SO$. *B.* Aus Diisoamylsulfid und rauchender Salpetersäure (SAIZEW, *A.* 139, 354). Aus Diisoamylsulfid in Aceton durch 30%iges Hydroperoxyd (GAZDAR, SMILES, *Soc.* 93, 1834). — Nadeln. F: 37—38° (S.), 35° (G., SM.). In Wasser unlöslich. Liefert beim Behandeln mit Chlor in Gegenwart von Wasser: Isopentansulfonsäure und deren Chlorid, Chlorisopentansulfonsäure, Diisoamylsulfon, Isovaleriansäure, sowie deren Chlorid und Anhydrid, Chlorisovaleriansäure, sowie $C_5H_8Cl_4$, $C_5H_6Cl_4$ u. a. (SPRING, WINSSINGER, *B.* 17, 539).

Diisoamylsulfon $C_{10}H_{22}O_2S = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2]_2SO_2$. *B.* Beim Oxydieren des Diisoamylsulfoxydes $(C_5H_{11})_2SO$ mit Chamäleonlösung (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 441). — Nadeln. F: 31°. Siedet unzersetzt bei 295°. Wenig löslich in Wasser und Alkalien, sehr leicht in Alkohol usw. Sehr beständig. PCl_5, sowie Reduktionsmittel (HI, Zn und H_2SO_4 usw.) sind ohne Wirkung. Beim Erhitzen mit Jodtrichlorid auf 130° entstehen Chlordiisoamylsulfon $C_5H_{11}\cdot SO_2\cdot C_5H_{10}Cl$ (bei 330° siedende Flüssigkeit), Dichlordiisoamylsulfon $C_{10}H_{20}O_2Cl_2S$ (nicht destillierbar), gechlortes Isopentan und SO_2Cl_2 (SPRING, WINSSINGER, *B.* 17, 538).

Methyl-diisoamyl-sulfoniumhydroxyd, Methyl-diisoamyl-sulfinhydroxyd $C_{11}H_{26}OS = (CH_3)[(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2]_2S\cdot OH$. — $C_{11}H_{25}SCl + 2HgCl_2$. F: 68—70° (STRÖMHOLM, *B.* 31, 2286). — $(C_{11}H_{25}SCl)_2 + PtCl_4$. Die wäßr. Lösung enthält bei 16° in 100 Tln. 0,40 Tle. Salz (STRÖMHOLM, *B.* 33, 834, 835).

Äthyl-isoamyl-disulfid $C_7H_{16}S_2 = C_2H_5\cdot S_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Versetzen einer ätherischen Lösung von (1 Mol.) Äthylmercaptan und (1 Mol.) Isoamylmercaptan mit Brom (OTTO, RÖSSING, *B.* 19, 3134). — Zwiebelartig riechendes Öl. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser. Mit Alkohol und Äther mischbar.

Diisoamyldisulfid $C_{10}H_{22}S_2 = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2]_2S_2$. *B.* Durch Erhitzen konzentrierter Lösungen von isoamylschwefelsaurem Kalium und zweifach Schwefelkalium (HENRY, *J.* 1847/48, 699). Durch Zersetzung von isoamylunterschwefligsaurem Natrium (SPRING, LEGROS, *B.* 15, 1939). Durch Einw. von Brom auf Isoamylmercaptan (OTTO, RÖSSING, *B.* 19, 3134). — Kp: 250° (SPRING, LEGROS). Destilliert nicht unzersetzt bei 245—248° (OTTO, RÖSSING). D^{18}: 0,918 (H.).

Diisoamyltrisulfid $C_{10}H_{22}S_3 = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2]_2S_3$. *B.* Aus Isoamylmercaptan und SCl_2 (TROEGER, HORNUNG, *J. pr.* [2] 60, 138). — Goldgelbe, unangenehm riechende Flüssigkeit. In den üblichen Mitteln löslich.

Diisoamyltetrasulfid $C_{10}H_{22}S_4 = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2]_2S_4$. *B.* Aus Isoamylmercaptan und S_2Cl_2 (TROEGER, HORNUNG, *J. pr.* [2] 60, 137). — Lichtgelbe Flüssigkeit. In organischen Mitteln löslich.

Unterschwefligsäure-Isoamylester $C_5H_{12}O_3S_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot SO_3H$ s. S. 402.

Tetrathiophosphorsäure-triisoamylester $C_{15}H_{33}S_4P = (C_5H_{11}\cdot S)_3PS$ s. S. 404.

Diisoamyltellurid $C_{10}H_{22}Te = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2]_2Te$. Vgl. darüber WOEHLER, DEAN, *A.* 97, 1.

8. ***2.2-Dimethyl-propanol-(1), tert.-Butyl-carbinol*** $C_5H_{12}O = (CH_3)_3C\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Man läßt ein Gemenge von 10 g Trimethylacetylchlorid und 20 g Trimethylessigsäure auf 250—300 g Natriumamalgam (mit 3% Natrium) tropfen (TISSIER, *A. ch.* [6] 29, 340). Aus Trimethylacetamid bei der Einw. von Natrium in Äthylalkohol, neben $(CH_3)_3C\cdot CH_2\cdot NH_2$ (SCHEUBLE, LOEBL, *M.* 25, 1099). Durch Reduktion von Trimethylacetaldehyd mit Natriumamalgam (T.). Das Acetat entsteht aus $(CH_3)_3C\cdot CH_2Cl$ oder $(CH_3)_3C\cdot CH_2I$ und Silberacetat (T.; MEYERSBERG, *M.* 26, 49). Tert.-Butyl-carbinol entsteht durch Einw. von Methylformiat auf die äther. Lösung von tert.-Butylmagnesiumchlorid bei —10 bis —15°, neben etwas Trimethylacetaldehyd (BOUVEAULT, *C. r.* 138, 1108). Durch Einw. von Paraformaldehyd auf tert.-Butylmagnesiumbromid in Äther (SAMEC, *A.* 351, 256, 258). — Pfefferminzähnlich riechende Krystalle. F: 48° (B.; SA.), 52—53° (T.). Kp: 113—114° (T.), 113° (SCH., L.; SA.). Sehr flüchtig. Dampftension: 16 mm bei 20°, 50,5 mm bei 46°, 533,5 mm bei 100° (T.). — Gibt mit Dichromat in H_2SO_4 Trimethylacetaldehyd, Methylisopropylketon und Trimethylessigsäure-trimethyläthylester.

3.2¹.2'¹-Trichlor-2.2-dimethyl-propanol-(1), Trichlor-tert.-butyl-carbinol, Pentaerythrittrichlorhydrin $C_5H_9OCl_3 = (CH_2Cl)_3C\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von Pentaerythrit mit konz. Chlorwasserstoffsäure auf 120—180°, neben anderen Produkten (FECHT, *B.* **40**, 3888). — F: 80°. Kp_{12}: 136°. Löslich in Benzol und Petroläther.

3.2¹.2'¹-Tribrom-2.2-dimethyl-propanol-(1), Tribrom-tert.-butyl-carbinol, Pentaerythrittribromhydrin $C_5H_9OBr_3 = (CH_2Br)_3C\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 3 g Pentaerythrit mit 24 g PBr_3 auf 100° (RAVE, TOLLENS, *A.* **276**, 62). — Krystalle. Schmilzt gegen 60°. Beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig entsteht ein Alkohol $C_5H_{10}O$.

3-Jod-2.2-dimethyl-propanol-(1), Jod-tert.-butyl-carbinol $C_5H_{11}OI = (CH_2I)(CH_3)_2C\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei 2-stdg. gelindem Kochen von 5 g 2.2-Dimethyl-propandiol mit 35 ccm Jodwasserstoffsäure (D: 1,656) und 2 g rotem Phosphor (APEL, TOLLENS, *A.* **289**, 43). Aus 2.2-Dimethyl-propandiol und rauch. Jodwasserstoffsäure (MEYERSBERG, *M.* **26**, 44). — Gelbes Öl. Kp: gegen 60° im Vakuum (A., T.). Kp_{35}: 114°; Kp_{22}: 103° (M.). Mit Wasserdampf flüchtig.

3.2¹.2'¹-Trijod-2.2-dimethyl-propanol-(1), Trijod-tert.-butyl-carbinol, Pentaerythrit-trijodhydrin $C_5H_9OI_3 = (CH_2I)_3C\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei zweistündigem Erhitzen auf 150° von 2 g Pentaerythrit mit 5 ccm Jodwasserstoffsäure (spez. Gew.: 1,96) und 0,7 g rotem Phosphor (TOLLENS, WIGAND, *A.* **265**, 330). — Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol). F: 62°.

6. Alkohole $C_6H_{14}O$.

1. ***Hexanol-(1), α-Oxy-hexan, Pentylcarbinol, prim.-n-Hexylalkohol*** $C_6H_{14}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *V.* An Essigsäure und Buttersäure gebunden neben Octylverbindungen im Öl des Samens von Heracleum giganteum (FRANCHIMONT, ZINCKE, *A.* **163**, 193). Im Öle der Früchte von Heracleum spondylium ist wenig Hexylacetat enthalten (MÖSLINGER, *A.* **185**, 41). — *B.* Durch Reduktion von Capronaldehyd mittels Natriumamalgams in schwach schwefelsaurer Lösung (LIEBEN, JANECEK, *A.* **187**, 135). Bei der Reduktion des Capronsäureäthylesters mit Natrium und Alkohol (HENRY, *C.* **1905** II, 214; *R.* **24**, 353; BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] **33**, 826; BOUVEAULT, BLANC, D.R.P. 164294; *C.* **1905** II, 1700). Durch Reduktion von Capronsäureamid mit Natrium und absolutem Alkohol, neben anderen Produkten (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* **138**, 149). Beim Destillieren einer wäßr. Lösung von salpetrigsaurem n-Hexylamin, die man durch Hinzufügen von $AgNO_2$ zu einer wäßr. Lösung von salzsaurem n-Hexylamin und durch nachfolgende Filtration erhält (FRENTZEL, *B.* **16**, 744). — Flüssig. Erstarrt in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Äther (F., *B.* **16**, 745). $Kp_{746,3}$: 157,2° (korr.) (L., J., *A.* **187**, 136); Kp_{755}: 157—157,5° (ZELINSKY, PRZEWALSKI, *C.* **1908** II, 1854); Kp: 156,4—156,8° (korr.) (ZANDER, *A.* **224**, 82). D^0: 0,8327 (ZA., *A.* **224**, 82); D_4^0: 0,8333; D_0^{20}: 0,8204; D_0^{40}: 0,8107 (L., J., *A.* **187**, 137); D^{40}: 0,8023 (CARRARA, FERRARI, *G.* **36** I, 424). Assoziationsgrad: CARRARA, FERRARI, *G.* **36** I, 424. Ausdehnung: ZANDER, *A.* **224**, 82. Magnetisierungskoeffizient: MESLIN, *C. r.* **140**, 239.

Äthyl-n-hexyläther $C_8H_{18}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. Kp: 134—137° (LIEBEN, JANECEK, *A.* **187**, 139).

n-Hexylester der salpetrigen Säure, n-Hexylnitrit $C_6H_{13}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH_2\cdot O\cdot NO$. *B.* Aus prim.-n-Hexylalkohol mit $NaNO_2$ und H_2SO_4 (HENRY, *C.* **1905** II, 214; *R.* **24**, 357). — Gelbliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{776}: 129—130° (korr.). D^{20}: 0,8851. Unlöslich in Wasser. n: 1,40181. Oxydiert sich beim Aufbewahren. Zerfällt in Berührung mit Methylalkohol unter Bildung von Hexylalkohol und Methylnitrit.

5-Chlor-hexanol-(1), ε-Chlor-α-oxy-hexan, Chlorhexylalkohol $C_6H_{13}OCl = CH_3\cdot CHCl\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus $CH_3\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot OH$ und rauch. Salzsäure bei 100° oder aus δ-Hexylenoxyd und Salzsäure (spez. Gew.: 1,1) bei 100° (LIPP, *B.* **18**, 3283). — Flüssig. Gibt bei 100° mit rauch. Salzsäure $CH_3\cdot CHCl\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2Cl$.

Methyläther des 6-Brom-hexanols-(1), ζ-Brom-α-methoxy-hexan, Methyl-[ζ-bromhexyl]-äther $C_7H_{15}OBr = CH_2Br\cdot[CH_2]_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus je 1 Mol. 1.6-Dibromhexan und Natriummethylat, neben etwas Dimethoxyhexan und einer gewissen Menge von Äthylenverbindungen (DIONNEAU, *C. r.* **145**, 128). — Farblose Flüssigkeit von schwachem Fruchtgeruch. Kp_{35}: 112°. D^{21}: 1,194.

Äthyläther des 6-Brom-hexanols-(1), ζ-Brom-α-äthoxy-hexan, Äthyl-[ζ-bromhexyl]-äther $C_8H_{17}OBr = CH_2Br\cdot[CH_2]_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von HBr auf den Diäthyläther des Hexandiols-(1.6) in der Kälte, neben anderen Produkten (DIONNEAU, *C. r.* **142**, 92). — Nicht völlig rein erhalten. Kp_{25}: 121—123°.

Äthyläther des 6-Jod-hexanols-(1), ζ-Jod-α-äthoxy-hexan, Methyl-[ζ-jod-hexyl]-äther $C_8H_{17}OI = CH_2I\cdot[CH_2]_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Umsetzen des ζ-Brom-α-äthoxy-hexans mit siedender NaI-Lösung (DIONNEAU, *C. r.* **142**, **92**). — Schwach gefärbte Flüssigkeit. Kp_{25}: 138—139°. D_4^{11}: 1,379.

Hexanthiol-(1), prim.-n-Hexylmercaptan $C_6H_{14}S = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH_2\cdot SH$. *B.* Man führt 1-Chlorhexan durch Erhitzen mit KI in 1-Jodhexan über und kocht dieses mit KSH (HENRY, *C.* **1905** II, 214; *R.* **24**, 356). — Farblose Flüssigkeit von durchdringendem Geruch. Kp_{760}: 149—150° (korr.). D^{20}: 0,8486. Unlöslich in Wasser.

2. ***Hexanol-(2), β-Oxy-hexan, Methyl-butyl-carbinol*** $C_6H_{14}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von Methyl-n-butyl-keton in Äther mittels Natriums in Gegenwart von Wasser (PONZIO, *G.* **31** I, **404**). Aus Methyl-n-butyl-keton mittels Wasserstoffs in Gegenwart von fein verteiltem Nickel bei 150° (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **137**, **302**). — Flüssig. Kp: 136° (S., S.); Kp_{752}: 138—139° (ZELINSKY, PRZEWALSKI, *C.* **1908** II, 1855); Kp_{745}: 139,5° (Po.). D_4^0: 0,8287; n_D^{20}: 1,4190 (Z., P.). — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,38) Acetylbutyryl neben etwas Dinitrobutan (Po.; s. auch CHANCEL, *C. r.* **100**, **602**).

3-Chlor-hexanol-(2), γ-Chlor-β-oxy-hexan $C_6H_{13}OCl = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Hexylen aus Mannit und HClO (DOMAC, *M.* **2**, 319). — Flüssig. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Nicht destillierbar. — Wird von Eisenfeile und Essigsäure zu Methylbutylcarbinol reduziert. Liefert beim Erhitzen mit 33 %/igem wäßr. Ammoniak im Rohr auf 100° die Verbindung $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ oder $CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$, unter intermediärer Bildung des Oxyds $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH\cdot CH_3$ (mit O-Brücke zwischen den beiden CH) (KRASSUSKI, DUDA, *J. pr.* [2] **77**, **89**; *C.* **1908** I, **809**).

Dibromhexylalkohol $C_6H_{12}OBr_2 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ s. S. 444, Z. 2—1 v. u. Dibromid des Hexen-(1)-ols-(5).

3. ***Hexanol-(3), γ-Oxy-hexan, Äthyl-propyl-carbinol*** $C_6H_{14}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthylpropylketon und Natriumamalgam in Gegenwart von Wasser (VÖLKER, *B.* **8**, 1019; OECHSNER DE CONINCK, *Bl.* [2] **25**, 7). — Kp: 135° (korr.) (V.); Kp: 134° (OE. DE C.). D^0: 0,8335; D^{20}: 0,8188 (V.); D^0: 0,83433; D_4^{0}: 0,81825 (OE. DE C.). — Gibt bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ Äthylpropylketon und Propionsäure.

Äthyläther des Hexanols-(3), γ-Äthoxy-hexan $C_8H_{18}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus „Dichloräther" $CH_2Cl\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$ und Zinkäthyl (LIEBEN, *A.* **178**, 14). — $Kp_{749,6}$: 131,1°. Spez. Gew.: 0,7865 bei 0°, 0,7702 bei 20°, 0,7574 bei 40°.

Mono-[äthyl-propyl-carbin]-ester der Schwefelsäure $C_6H_{14}O_4S = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot SO_3H)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Man vermischt gleiche Teile gekühltes Äthylpropylcarbinol und gekühlte Schwefelsäure miteinander und erwärmt nach einigen Stunden auf 40—50° (KRÜGER, *B.* **26**, 1203). — $Ba(C_6H_{13}O_4S)_2$. Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Unbeständig.

2-Chlor-hexanol-(3), β-Chlor-γ-oxy-hexan $C_6H_{13}OCl = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CHCl\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Methyl-α'-propyl-äthylenoxyd und HCl (HENRY, *Bl.* [2] **41**, 362). — Zähes Öl. Kp: 170—171°. Spez. Gew.: 1,0143 bei 11°. Unlöslich in Wasser.

2-Brom-hexanol-(3), β-Brom-γ-oxy-hexan $C_6H_{13}OBr = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Methyl-α'-propyl-äthylenoxyd und HBr (H., *Bl.* [2] **41**, 363). — Flüssig. Kp: 188—189°. Spez. Gew.: 1,2959.

4. ***Hexylalkohol*** $C_6H_{14}O$ ***aus Mannit*** (Gemisch von Hexanol-(2) und Hexanol-(3); vgl.: COMBES, LE BEL, *Bl.* [3] 7, 551; MICHAEL, *J. pr.* [2] **60**, **422**; M., HARTMANN, *B.* **39**, 2149). *B.* Aus sek.-Hexyljodid (aus Mannit) beim Erhitzen mit Ag_2O und Wasser im Wasserbade (ERLENMEYER, WANKLYN, *A.* **135**, 138). Man führt sek.-Hexyljodid (aus Mannit) durch alkoh. Kalilauge in Hexylen über und behandelt dieses mit Schwefelsäure (ERLENMEYER, WANKLYN, *J.* **1863**, 520; *A.* **135**, 142). — Kp_{755}: 136°; D^0: 0,8327; D^{16}: 0,8209 (E., W., *A.* **135**, 139). $Kp_{721,3}$: 135°; D^0: 0,8266 (HECHT, *A.* **165**, 151). — Bei der Oxydation mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure entstehen Essigsäure und n-Buttersäure (H., *A.* **165**, 152).

Dihexyläther $C_{12}H_{26}O = C_6H_{13}\cdot O\cdot C_6H_{13}$. *B.* Aus sek.-Hexyljodid (aus Mannit) und Ag_2O (ERLENMEYER, WANKLYN, *J.* 1863, 521; *A.* 135, 139). — Kp_{752}: 203,5—208,5°.

Hexylmercaptan $C_6H_{14}S = C_6H_{13}\cdot SH$. Aus sek.-Hexyljodid (aus Mannit) mit KSH (ERLENMEYER, WANKLYN, *A.* 135, 150). — Kp_{760}: 142° (korr.). Spez. Gew.: 0,8856 bei 0°.

Äthyl-hexyl-sulfid $C_8H_{18}S = C_2H_5\cdot S\cdot C_6H_{13}$. *B.* Aus Äthylmercaptannatrium und sek.-Hexyljodid (aus Mannit) bei 185° (STRÖMHOLM, *B.* 33, 832). Aus Hexylmercaptankalium und Äthylbromid in alkoh. Lösung beim Kochen (ST.) — Kp: 170—176°.

Methyl-äthyl-hexyl-sulfoniumhydroxyd, Methyl-äthyl-hexyl-sulfinhydroxyd $C_9H_{22}OS = (CH_3)(C_2H_5)(C_6H_{13})S\cdot OH$. — $C_9H_{21}S\cdot Cl + 3HgCl_2$. Nadeln. F: 79—80° (STRÖMHOLM, *B.* 31, 2286; 33, 833). — $C_9H_{21}S\cdot Cl + 6HgCl_2$ (ST., *B.* 31, 2287). — $(C_9H_{21}S\cdot Cl)_2 + PtCl_4$. Gelbrote Prismen. F: 124°. (ST., *B.* 33, 832).

5. ***Hexylalkohol*** $C_6H_{14}O$ ***aus Petroleum-Hexan*** (vielleicht Gemisch isomerer Hexanole; vgl. MICHAEL, TURNER, *B.* 39, 2153). *B.* Man führt Petroleum-Hexan durch Chlorieren in Hexylchlorid über, verwandelt dieses durch Erwärmen mit KI und Alkohol in Hexyljodid, stellt daraus mittels Kaliumacetats Hexylacetat (Flüssigkeit, Kp: ca. 145°) dar und verseift letzteres durch siedende Kalilauge (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863. 526). — Flüssig. Kp: 150—152°. D^{17}: 0,820.

Äthyläther des Hexylalkohols aus Petroleum-Hexylchlorid $C_8H_{18}O = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_{13}$. *B.* Aus $C_6H_{13}Cl$ (aus Petroleum) und alkoholischem Kali (REBOUL, TRUCHOT, *A.* 144, 241; SCHORLEMMER, *Z.* 1866, 606). — Kp_{740}: 132—133°; D^{16}: 0,776 (R., T.); $D^{26,5}$: 0,7752 (SCH.).

Hexylmercaptan $C_6H_{14}S = C_6H_{13}\cdot SH$. *B.* Man führt Petroleum-Hexan durch Chlorieren in Hexylchlorid über und behandelt dieses mit KSH (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 526). — Kp: 145—148°.

Dihexylsulfid $C_{12}H_{26}S = C_6H_{13}\cdot S\cdot C_6H_{13}$. *B.* Man führt Petroleum-Hexan durch Chlorieren in Hexylchlorid über und behandelt dieses mit K_2S (P., C., *J.* 1863, 526). — Flüssig. Kp: 230°.

6. ***Hexylalkohol*** $C_6H_{14}O = C_6H_{13}\cdot OH$ (vielleicht Gemisch von Isomeren). *B.* Man führt „Biäthyläther" $C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot C_2H_5$ durch HI in Hexyljodid über, stellt daraus durch Silberacetat und Eisessig Hexylacetat (Kp: 154—157°) dar und verseift mit wäßr. Kalilauge bei 115° (LIEBEN, *A.* 178, 18, 22). — Flüssig. Kp: 138°. Liefert bei der Oxydation mit Dichromat und Schwefelsäure Essigsäure und Buttersäure.

7. ***2-Methyl-pentanol-(1), α-Oxy-β-methyl-pentan, β-Methyl-β-propyl-äthylalkohol, Methylpropylcarbin-carbinol*** $C_6H_{14}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von Propylalkohol mit Natriumpropylat im Rohr auf 220—230° (GUERBET, *C. r.* 133, 1221; *A. ch.* [7] 27, 84). Aus 2-Chlor-pentan mit Magnesium und Polyoxymethylen nach der GRIGNARDschen Reaktion (PRZEWALSKI, *C.* 1909 II, 794). Entsteht neben Methyläthylallylalkohol und anderen Produkten beim Behandeln von Methyläthylacrolein $C_6H_{10}O$ mit Eisenfeile und Essigsäure (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 31). Durch Erhitzen von Methylpropylacetessigsäureäthylester mit Natrium und absol. Alkohol (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* 137, 328; *Bl.* [3] 31, 1215; D.R.P. 164294; *C.* 1905 II, 1700). — Flüssig. $Kp_{757,7}$: 146,5° (korr.) (L., Z.); Kp_{740}: 146—147° (P.); Kp_{763}: 148° (G.). D^0: 0,8396; $D^{22,7}$: 0,8244 (L., Z.); D^0_4: 0,842 (B., B.); D^{15}_4: 0,8298; D^{20}_4: 0,8263 (P.). n_D^{20}: 1,4182 (P.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Methylpropylessigsäure $C_6H_{12}O_2$, den Hexylester dieser Säure und etwas Methylpropylketon (L., Z., *M.* 4, 34). Bleibt beim Erhitzen mit seinem Natriumderivat auf 200—220° unverändert (G.).

8. ***2-Methyl-pentanol-(2), β-Oxy-β-methyl-pentan, Dimethylpropylcarbinol*** $C_6H_{14}O = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung und Umschütteln von 1 Mol.-Gew. Butyrylchlorid in 2 Mol.-Gew. Zinkdimethyl (IPATJEW, Ж. 27, 367; vgl. BUTLEROW, *Z.* 1865, 617); man läßt zwei Tage bei 0° und dann bei Zimmertemperatur stehen. Aus Buttersäureester und Magnesiummethyl-jodid oder -bromid in Äther (MASSON, *C. r.* 132, 484; HENRY, *R.* 26, 94, Anm. 2). — Flüssig. Erstarrt nicht beim Abkühlen auf —36° (JAWEIN, *A.* 195, 258). Kp_{763}: 122,5—123,5° (J., *A.*

195, 254); Kp: 124° (M.); Kp: 122—123° (H.). Bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und verd. Schwefelsäure entstehen Essigsäure und Propionsäure (BUTLEROW, *Z.* **1865**, 618). Brom erzeugt 2.3-Dibrom-2-methylpentan $(CH_3)_2CBr\cdot CHBr\cdot C_2H_5$, neben wenig $CH_2Br\cdot CBr(CH_3)\cdot C_3H_7$, $(CH_3)_2CBr\cdot C_3H_7$ und $C_6H_{11}Br_3$ (IP.). Liefert mit Acetylchlorid das Chlorid $(CH_3)_2CCl\cdot C_3H_7$ (H.).

1-Chlor-2-methyl-pentanol-(2), *α*-Chlor-*β*-oxy-*β*-methyl-pentan, **Methyl-chlormethyl-propyl-carbinol** $C_6H_{13}OCl = CH_2Cl\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Chloraceton und Propylmagnesiumbromid in Äther (FOURNEAU, *C. r.* **138**, 767; RIEDEL, D. R. P. 169746; *C.* **1906** I, 1584). — Kp_{25}: 75° (F.).

5-Chlor-2-methyl-pentanol-(2), *ε*-Chlor-*β*-oxy-*β*-methyl-pentan, **Dimethyl-γ-chlorpropyl-carbinol** $C_6H_{13}OCl = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus γ-Chlorbuttersäureäthylester und $CH_3\cdot MgBr$ nach der GRIGNARDschen Reaktion (HENRY, *C. r.* **142**, 133; *C.* **1906** II, 1178; *C. r.* **143**, 1223). — Flüssig. Gibt beim Erhitzen, auch im Vakuum, oder bei der Einw. von K_2CO_3 α.α-Dimethyltetramethylenoxyd $(CH_3)_2\overline{C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O}$ und die Verbindung $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$ (H., *C. r.* **143**, 1224). Bildet bei der Einw. von rauchender Chlorwasserstoffsäure oder Acetylchlorid die Verbindung $(CH_3)_2CCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$ (H., *C. r.* **143**, 1224). Liefert bei der Einw. von Essigsäureanhydrid in äther. Lösung das Acetat $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ und α.α-Dimethyltetramethylenoxyd (VAN AERDE, *C.* **1909** I, 832; *R.* **28**, 177).

4.5-Dibrom-2-methyl-pentanol-(2), *δ.ε*-Dibrom-*β*-oxy-*β*-methyl-pentan $C_6H_{12}OBr_2 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. *B.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Dimethylallylcarbinol mit (1 Mol.-Gew.) Brom (M. und A. SAIZEW, *A.* **185**, 154). — Dickes, bräunliches Öl. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und CS_2.

9. ***2-Methyl-pentanol-(3)***, *γ-Oxy-β-methyl-pentan*, ***Äthyl-isopropyl-carbinol*** $C_6H_{14}O = (CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben Diäthylisopropylcarbinol und Äthylisopropylketon bei 5—6-monatigem Stehen eines während der ersten drei Tage mit Eis gekühlten Gemisches aus (1 Mol.-Gew.) Isobutyrylchlorid und (2 Mol.-Gew.) $Zn(C_2H_5)_2$ und Behandeln des Produkts mit Eiswasser (GRIGOROWITSCH, PAWLOW, *Ж.* **23**, 164). Durch Leiten von Methylisopropylketon über fein verteiltes Nickel in Gegenwart von Wasserstoff bei 130—150° (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **137**, 302). — Kp_{751}: 127—127,5° (G., P.); Kp: 128° (HENRY, *C. r.* **143**, 103). D^0: 0,8383; D^{20}: 0,8243 (G., P.).

10. ***2-Methyl-pentanol-(4)***, *β-Oxy-δ-methyl-pentan*, ***Methyl-isobutyl-carbinol*** $C_6H_{14}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Isopropylalkohol mit seinem Na-Derivat im Rohr auf 195—200°, neben 2.4-Dimethyl-heptanol-(6) (GUERBET, *C. r.* **149**, 130; *C.* **1909** II, 1537). Man vermischt 5 Tle. Isovaleraldehyd mit 6 Tln. Zinkdimethyl und zerlegt das Produkt nach mehrtägigem Stehen durch H_2O (KUWSCHINOW, *Ж.* **19**, 205). Man schichtet eine äther. Lösung von Methylisobutylketon über Wasser und trägt Natrium ein (CLARKE, SHREVE, *Am.* **35**, 515). Beim Eintragen von 60 g Natrium in die Lösung von 20 g Mesityloxyd in wasserhaltigem Äther (KERP, *A.* **290**, 148). Durch Reduktion von Mesityloxyd über Nickel im Wasserstoffstrome bei 185°, neben Methylisobutylketon und wenig 2-Methylpentan (SKITA, *B.* **41**, 2939). — Kp_{750}: 130—131° (KUW.); Kp: 130—131° (korr.) (G.); Kp: 130—132° (IPATJEW, *B.* **34**, 599). Kp: 135—137°; Kp_{35}: 50—55° (KE.). D^0: 0,8271; D_0^{17}: 0,8183 (KUW.); D^0: 0,8300 (G.). — Liefert beim Durchleiten durch ein rotglühendes Rohr 30—40% Methylisobutylketon, kleine Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe, Wasser und gegen 8% Kohle (IPATJEW, *B.* **34**, 599).

Äthyläther des 5-Chlor-2-methyl-pentanols-(4), *α*-Chlor-*β*-äthoxy-*δ*-methyl-pentan $C_8H_{17}OCl = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus asymm. Dichlordiäthyläther $CH_2Cl\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$ und Isobutylmagnesiumbromid in Äther (HOUBEN, FÜHRER, *B.* **40**, 4995). — Nicht unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_8: 60—61°.

3-Nitro-2-methyl-pentanol-(4), *γ*-Nitro-*β*-oxy-*δ*-methyl-pentan $C_6H_{13}O_3N = (CH_3)_2CH\cdot CH(NO_2)\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus primärem Nitroisobutan und Acetaldehyd (HENRY, *C.* **1897** II, 337). — *Darst.* Man versetzt Nitroisobutan erst mit K_2CO_3, dann mit 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd in wäßr. Lösung (SHAW, *C.* **1898** I, 439). — Flüssig. Kp_{35}: 119—122°. D^{12}: 1,0555 (S.).

5-Nitro-2-methyl-pentanol-(4), *α*-Nitro-*β*-oxy-*δ*-methyl-pentan $C_6H_{13}O_3N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NO_2$. *B.* Entsteht aus Nitromethan und Isovaleraldehyd $(CH_3)_2$

$CH\cdot CH_2\cdot CHO$ in Gegenwart von $KHCO_3$ in Wasser (HENRY, *C.* 1897 II, 337) oder besser in Gegenwart von 30%iger wäßr. Kalilauge (BOUVEAULT, WAHL, *Bl.* [3] 29, 644). — Dickliche Flüssigkeit. Kp_{32}: 127—130°. D^{14}: 1,025. Unlöslich in Wasser (H.). — Wird durch Aluminiumamalgam und Wasser zu α-Amino-β-oxy-δ-methyl-pentan reduziert (MOUSSET, *C.* 1902 I, 399). Wird durch wasserfreies $ZnCl_2$ in $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH{:}CH\cdot NO_2$ verwandelt (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* 134, 1227; *Bl.* [3] 29, 645). Läßt sich mit Formaldehyd zu einem Glykol $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(NO_2)\cdot CH_2\cdot OH$ kondensieren (M.).

11. ***2-Methyl-pentanol-(5), α-Oxy-δ-methyl-pentan, Isoamylcarbinol*** $C_6H_{14}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Isoamylmagnesiumbromid und Polyoxymethylen (GRIGNARD, TISSIER, *C. r.* 134, 108; FOURNIER, *Bl.* [3] 35, 624; *C. r.* 144, 332). Aus Isoamylmagnesiumbromid und Polyoxymethylen in Äther bei Gegenwart von $ZnCl_2$ (BUELENS, *C.* 1909 I, 832; *R.* 28, 119). Durch Reduktion von Isobutylessigsäurealdehyd mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung (ROSSI, *A.* 133, 180). Durch Erhitzen von Isobutylacetessigsäureäthylester mit Natrium und absolutem Alkohol (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* 137, 328; *Bl.* [3] 31, 1215; D. R. P. 164294; *C.* 1905 II, 1700). — Flüssig. Kp_{753}: 147—148° (G., T.); Kp: 147—148° (BUE.), 150° (R.), 160—165° (BOU., BL.). D^0: 0,8243 (G., T.); D_4^0: 0,840 (BOU., BL.). — Läßt sich durch alkal. $KMnO_4$ in die entsprechende Säure überführen (F., *C. r.* 144, 333).

4-Nitro-2-methyl-pentanol-(5), β-Nitro-α-oxy-δ-methyl-pentan $C_6H_{13}O_3N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NO_2)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus δ-Nitro-β-methyl-butan und der äquimolekularen Menge wäßr. 40%iger Formaldehydlösung bei Zusatz von etwas KOH (MOUSSET, *C.* 1902 I, 399). — Farblose Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp_{32}: 141°. D^{13}: 1,060. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Liefert mit alkoh. Natronlauge ein Natriumsalz, das mit Metallsalzlösung doppelte Umsetzungen eingeht. Wird durch Aluminiumamalgam und Wasser zu β-Amino-α-oxy-δ-methyl-pentan reduziert. Liefert mit PCl_5 ε-Chlor-δ-nitro-β-methyl-pentan. Läßt sich mit Formaldehyd zu dem Glykol $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(NO_2)(CH_2\cdot OH)_2$ kondensieren.

4-Brom-4-nitro-2-methyl-pentanol-(5), β-Brom-β-nitro-α-oxy-δ-methyl-pentan $C_6H_{12}O_3NBr = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CBr(NO_2)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus δ-Brom-δ-nitro-β-methyl-butan durch Kondensation mit Formaldehyd (MOUSSET, *C.* 1902 I, 399). — Bräunliche Flüssigkeit von stechendem Geruch. Kp_{32}: 159—161°. D^{12}: 1,461. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

12. ***3-Methyl-pentanol-(1), α-Oxy-γ-methyl-pentan, γ-Methyl-γ-äthyl-propylalkohol*** $C_6H_{14}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. ***Rechtsdrehende Form, aktiver Hexylalkohol.*** *V.* An Angelicasäure und Tiglinsäure gebunden in den über 220° siedenden Anteilen des römischen Kamillenöls (KÖBIG, *A.* 195, 102; VAN ROMBURGH, *R.* 5, 219; BLAISE, *Bl.* [3] 29, 329; CHARDIN, *C.* 1908 II, 1861). — Kp: 152—153° (korr.) (K.); Kp_{760}: 154° (korr.) (v. R.); Kp: 151—152,1° (CH.). D^{15}: 0,8295 (K.); D^{20}: 0,8262; D^{147}: 0,7276 (CH.). $[\alpha]_D^{17}$: +8,2° (v. R.); $[\alpha]_D^{20,4}$: +8,77°; $[\alpha]_D^{147}$: +6,10° (CH.). — Gibt bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und Schwefelsäure die rechtsdrehende 3-Methylpentansäure (v. R.).

13. ***3-Methyl-pentanol-(2), β-Oxy-γ-methyl-pentan, Methyl-sek.-butyl-carbinol*** $C_6H_{14}O = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von Methyl-sek.-butyl-keton in Äther mittels Natriums in Gegenwart von Wasser, neben der Verbindung $C_2H_5\cdot CH(CH_3)\cdot C(OH)(CH_3)\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$ (WISLICENUS, *A.* 219, 309). — Dickliches Öl. Kp: 134° (korr.). D_4^{0}: 0,8307 (W.); D_4^{16}: 0,8037 (ZELINSKY, ZELIKOW, *B.* 34, 2866). n_D^{16}: 1,4205 (Z., Z.).

14. ***3-Methyl-pentanol-(3), γ-Oxy-γ-methyl-pentan, Methyl-diäthyl-carbinol*** $C_6H_{14}O = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetylchlorid und Zinkdiäthyl (BUTLEROW, *Z.* 1865, 615). Man gibt eine äther. Lösung von Äthylmagnesiumjodid zu gepulvertem Kaliumacetat, das in Äther suspendiert ist, und zerlegt das Reaktionsprodukt mit angesäuertem Wasser (BAYER & Co., D. R. P. 166899; *C.* 1906 I, 720). Aus Essigsäureäthylester und Äthylmagnesiumbromid in Äther (HENRY, *R.* 26, 94). Durch Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf die äquimolekulare Menge von Acetolacetat, neben dem Monoacetat des Glykols $(CH_3)(C_2H_5)C(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ (KLING, *C. r.* 137, 758; *Bl.* [3] 31, 17; *A. ch.* [8] 5, 483). Entsteht neben C_6H_{12} und C_6H_{14} beim Behandeln von $CH_3\cdot CHI\cdot$

$CH(CH_3)(C_2H_5)$ in eisessigalkoholischer Lösung mit Zink (WISLICENUS, *A.* **219**, 315). Bei mehrtägigem Stehen von Methyldiäthylcarbinjodid mit sehr verdünnter Kalilauge in der Kälte (WISLICENUS, *A.* **219**, 319). Man behandelt Diäthylketon mit Zink und CH_3I und zerlegt das gebildete Produkt durch Wasser (REFORMATSKI, *J. pr.* [2] **36**, 340). — Flüssig. Erstarrt nicht beim Abkühlen auf —38° (JAWEIN, *A.* **195**, 258). Kp_{758}: 121—122,5° (J.); $Kp_{738,5}$: 122—123° (korr.) (R.). D_0^{20}: 0,8237; D_4^{0}: 0,8194; D_4^{0}: 0,8143; D_0^{20}: 0.8104 (R.). Kryoskopisches Verhalten des Methyldiäthylcarbinols in Benzol: W. BILTZ, *Ph. Ch.* **29**, 257. Molekulare Verbrennungswärme für flüssiges Methyldiäthylcarbinol bei konst. Volum: 935,5 Cal., bei konst. Druck: 937,3 Cal. (SUBOW, *C.* **1903** II, 1415). — Gibt bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und Schwefelsäure Essigsäure (R., *J. pr.* [2] **36**, 345). Liefert mit Acetylchlorid das Chlorid $CH_3 \cdot CCl(C_2H_5)_2$ (H.).

Vielleicht identisch mit obigem Alkohol ist ein Alkohol $C_6H_{14}O$ vom Kp: 119—122°, den ESCHERT und FREUND (*B.* **26**, 2493) beim Erwärmen von 1-Amino-2.2-dimethylbutan-Hydrochlorid in wenig Wasser mit überschüssigem $AgNO_2$ auf 40—50° erhielten.

2-Chlor-3-methyl-pentanol-(3), β-Chlor-γ-oxy-γ-methyl-pentan $C_6H_{13}OCl = CH_3 \cdot CHCl \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Äthylmagnesiumbromid und 3-Chlor-butanon-(2) (FOURNEAU, TIFFENEAU, *C. r.* **145**, 439). — Kp: 160—165°. D°: 1,034. — Geht bei der Einw. von KOH in das α.α′-Dimethyl-α-äthyl-äthylenoxyd über.

3-Chlormethyl-pentanol-(3), γ-Oxy-γ-chlormethyl-pentan, Chlormethyl-diäthyl-carbinol $C_6H_{13}OCl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_2Cl) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Man setzt Chloressigsäureäthylester mit Äthylmagnesiumbromid um und zerlegt das entstehende Prod. mit Wasser (SÜSSKIND, *B.* **39**, 225; DALEBROUX, WUYTS, *C.* **1906** II, 1179; FOURNEAU, TIFFENEAU, *C. r.* **145**, 438). Man setzt 1-Chlor-butanon-(2) mit Äthylmagnesiumbromid um und zerlegt das entstehende Prod. mit Wasser (F., T.). — Flüssig. Kp_{18}: 70—72°; Kp: 166—167° (S.); Kp_{20}: 70° (D., W.); Kp_{25}: 88° (RIEDEL, D. R. P. 169746; *C.* **1906** I, 1584). D°: 1,057 (F., T.); D_4^{15}: 1,0267 (D., W.). — Gibt beim Destillieren mit festem Kali α.α-Diäthyläthylenoxyd, $(C_2H_5)_2C \cdot CH_2 \cdot O$ (D., W.).

15. ***3-Methylol-pentan, Diäthylcarbin-carbinol*** $C_6H_{14}O = (C_2H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus $(C_2H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH_3Cl$ und überschüssigem Silbernitrit (FREUND, HERRMANN, *B.* **23**, 195). — Flüssig. Kp: 139—143°. Riecht campherartig und zugleich fuselig.

16. ***2.2-Dimethyl-butanol-(1), α-Oxy-β.β-dimethyl-butan, β.β-Dimethylbutylalkohol, tert.-Amyl-carbinol*** $C_6H_{14}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Reduktion des Äthyldimethylessigsäureäthylesters mit Natrium und absolutem Alkohol (BOUVEAULT, BLANC, *Bl.* [3] **31**, 749). — Flüssigkeit von campherartigem Geruch. Erstarrt bei —15° noch nicht. Kp: 135°. D_4^0: 0,844°.

17. ***2.2-Dimethyl-butanol-(3), β-Oxy-γ.γ-dimethyl-butan, Methyl-tert.-butyl-carbinol, Pinakolinalkohol*** $C_6H_{14}O = (CH_3)_3C \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus Pinakolin durch Natriumamalgam (FRIEDEL, SILVA, *J.* **1873**, 339; DELACRE, *C.* **1906** II, 498). Aus Acetaldehyd und tert.-Butylmagnesiumbromid (DELACRE, *C.* **1906** I, 1234). — Flüssigkeit von campherartigem Geruch und brennendem Geschmack. Erstarrt beim Abkühlen zu Nadeln (F., S.). F: +4° (F., S.), 5,45° (D., *C.* **1906** II, 498). Kp: 120—121 (F., S.). D°: 0,8347; D^{25}: 0,8122 (F., S.). In Wasser sehr wenig löslich (F., S.). Molekulare Verbrennungswärme für flüssigen Pinakolinalkohol bei konstantem Volum: 947,3 Cal., bei konstantem Druck: 949,0 Cal. (SUBOW, *C.* **1903** II, 1415). — Gibt bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und Schwefelsäure Pinakolin und Trimethylessigsäure (F., S., *J.* **1873**, 340; *B.* **6**, 146, 826). Wird durch Brom in Gegenwart von Eis glatt zu Pinakolin oxydiert, bei Abwesenheit von Eis dagegen in das krystallinische Bromid $C_6H_{11}Br_3$ vom Schmelzpunkt 132—133° verwandelt (DELACRE, *Bl.* [4] **1**, 458). Beim Behandeln von Pinakolinalkohol mit gasförmiger Bromwasserstoffsäure entstehen 94% $(CH_3)_2CBr \cdot CH(CH_3)_2$ und 6% eines schwer angreifbaren Bromids (DELACRE, *Bl.* [4] **1**, 575, 586). Liefert beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure auf 100—110° Tetramethyläthylen, neben einem bei 65—67° siedenden Kohlenwasserstoff C_6H_{12} (ZELINSKY, ZELIKOW, *B.* **34**, 3250). Reagiert mit Phenylisocyanat sehr rasch unter Bildung eines bei 76—77° schmelzenden Carbanilsäureesters (DELACRE, *Bl.* [4] **1**, 460).

18. ***2.2-Dimethyl-butanol-(4), α-Oxy-γ.γ-dimethyl-butan, tert.-Butyläthylalkohol*** $C_6H_{14}O = (CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Man setzt die Verbindung $(CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$

mit Kaliumacetat um und verseift das erhaltene Acetat $(CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ durch Erhitzen mit gepulvertem Kali auf 200° (DELACRE, *C.* 1906 I, 1233). — Dicke Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch. Erstarrt zwischen —60° und —65°. — Läßt sich durch Natriumdichromat zum entsprechenden Aldehyd und zur entsprechenden Säure oxydieren.

19. ***2.3-Dimethyl-butanol-(2), β-Oxy-β-γ-dimethyl-butan, Dimethyl-isopropyl-carbinol*** $C_6H_{14}O = (CH_3)_2CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Aus Chloral und ($2^1/_2$ Mol.-Gew.) Zinkdimethyl (RIZZA, Ж. 14, 99). Aus Dichloracetylchlorid und Zinkdimethyl (BOGOMOLETZ, *A.* 209, 82). Aus Isopropylmagnesiumbromid und Aceton (DELACRE, *C.* 1906 I, 1234; II, 756; *Bl.* [3] 35, 812). Aus α-Brompropionylbromid und Zinkdimethyl (KASCHIRSKY, Ж. 13, 82). Aus α-Chlorisobutyraldehyd und Methylmagnesiumbromid (HENRY, *C. r.* 144, 308; *C.* 1907 II, 445; *R.* 26, 417). Man setzt überschüssiges Methylmagnesiumbromid in äther. Lösung mit Isobuttersäure um und zerlegt das Reaktionsprodukt mit Eis und H_2SO_4 (BAYER & Co., D. R. P. 166898; *C.* 1906 I, 719). Aus Methylmagnesiumbromid und Isobuttersäuremethylester (HENRY, *C.* 1906 I, 997; *R.* 25, 147). Aus Isobutyrylchlorid und Zinkdimethyl (PRIANISCHNIKOW, *Z.* 1871, 275). Aus der Verbindung $(CH_3)_2CCl \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ und Methylmagnesiumbromid (HENRY, *C. r.* 144, 311; *C.* 1907 II, 446; *R.* 26, 430). Aus Trimethyläthylenoxyd und Methylmagnesiumbromid (HENRY, *C. r.* 144, 311; *C.* 1907 II, 445; *R.* 26, 420). Bei der Verseifung der Verbindung $(CH_3)_2CBr \cdot CH(CH_3)_2$ mit Wasser, neben Tetramethyläthylen (SLAWJANOW, *C.* 1907 II, 134). Bei der Destillation von Tetramethyläthylenmilchsäure mit H_2SO_4 (1:5) (REFORMATSKI, PLESSONOSOW, *B.* 28, 2841). — Campherartig riechende Flüssigkeit. Erstarrt in einer Kältemischung zu sternförmig gruppierten Nadeln (PAWLOW, *A.* 196, 123). F und E: —14° (PAWLOW). E: —12 (DELACRE, *Bl.* [4] 1, 456). Kp_{744}: 117° (PAWLOW); Kp_{737}: 118—118,6° (DELACRE, *Bl.* [4] 1, 456); Kp: 118—122° (HENRY, *C.* 1907 II, 445; *R.* 26, 417). D^0: 0,8387; D^{19}: 0,8232 (PAWLOW). — Zerfällt beim Erhitzen mit wenig CH_3I auf 218° in Tetramethyläthylen und Wasser (WOLKOW, Ж. 21, 336). Die Oxydation (mit $KMnO_4$) liefert Aceton, wenig Essigsäure und Pinakon (WAGNER, *J. pr.* [2] 44, 310). Einw. von Brom: HENRY, *C.* 1906 II, 1109; *R.* 26, 119, 123; DELACRE, *Bl.* [4] 1, 459). Reagiert mit Acetylchlorid, sowie mit HCl unter Bildung von $(CH_3)_2CH \cdot CCl(CH_3)_2$ (HENRY, *C.* 1906 I, 997; II, 1178; *R.* 25, 147). Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure ein Gemisch von 25% α-Methyl-α-isopropyl-äthylen $(CH_3)_2CH \cdot C(CH_3){:}CH_2$ und 75% Tetramethyläthylen $(CH_3)_2C{:}C(CH_3)_2$ (HENRY, *C. r.* 144, 552); beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid allein wird dagegen das Acetat $(CH_3)_2C(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ gebildet (HENRY, *C. r.* 147, 1260; vgl. DELACRE, *Bl.* [3] 35, 812). Reagiert mit Phenylisocyanat nur sehr langsam unter Bildung eines bei 65—66° schmelzenden Carbanilsäureesters (DELACRE, *Bl.* [4] 1, 460). — Identifizierung durch Mercurinitrat: DENIGÈS, *A. ch.* [8] 18, 156.

3-Chlor-2.3-dimethyl-butanol-(2), γ-Chlor-β-oxy-β.γ-dimethyl-butan, Tetramethyläthylen-chlorhydrin $C_6H_{13}OCl = (CH_3)_2CCl \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Aus Tetramethyläthylen mittels unterchloriger Säure (ELTEKOW, Ж. 14, 390; *B.* 16, 399; HENRY, *C.* 1907 II, 446; *R.* 26, 436 Anm. 1). Entsteht in kleiner Menge aus entwässertem Pinakon und $POCl_3$ (COUTURIER, *A. ch.* [6] 26, 441). Aus Tetramethyläthylenoxyd mittels einer äther. Lösung von HCl (KRASSUSKI, DUDA, *J. pr.* [2] 77, 97 Anm.). — Campherartig riechende Nadeln (aus Äther). F: 55° (ELTEKOW), 65° (COUTURIER). Kp_{760}: 151—152° (HENRY). — Beim Erhitzen mit oder ohne Wasser entsteht Pinakolin (KRASSUSKI, *C.* 1902 II, 20). Gibt beim Destillieren mit konz. wäßr. Kalilauge Pinakon, mit festem Kaliumhydroxyd in Gegenwart von sehr wenig Wasser Tetramethyläthylenoxyd (ELTEKOW). Liefert beim Erhitzen mit 33%igem wäßr. Ammoniak im Rohr bei 100° 3-Amino-2.3-dimethyl-butanol-(2) (unter intermediärer Bildung von Tetramethyläthylenoxyd) (K., D., *J. pr.* [2] 77, 97; *C.* 1908 I, 810).

Verbindung $C_6H_{12}O_4N_2 = (CH_3)_2C(NO) \cdot C(O \cdot NO_2)(CH_3)_2$ (?) s. S. 219 bei Tetramethyläthylen.

Verbindung $C_6H_{12}O_5N_2 = (CH_3)_2C(NO_2) \cdot C(O \cdot NO_2)(CH_3)_2$ (?) s. S. 219 bei Tetramethyläthylen.

20. ***Alkohol*** $C_6H_{14}O$ ***aus Weintreberfuselöl.*** Aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp: 148—154°; D^0: 0,833; D^{100}: 0,754 (FAGET, *A.* 88, 325). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure eine Säure $C_6H_{12}O_2$.

21. ***Alkohol*** $C_6H_{14}O$ ***aus Kornfuselöl.*** *V.* Im Kornfuselöl (1,33 g in 1 kg äthylalkoholfreien Fuselöls) (WINDISCH, Arbeiten aus d. Kais. Gesundheitsamt [Berlin] 8, 223;

vgl. auch KRUIS, RAÝMAN, *C.* **1895** II, 312). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 156—157° (bei 754,8 mm Hg, auf 0° reduziert) (W.). $D_{15,5}^{15,5}$: 0,8230 (W.). — Wird durch Chromsäuregemisch zu einer Säure $C_6H_{12}O_2$ oxydiert (W.).

22. ***Halogenderivate eines Alkohols*** $C_6H_{14}O$.

Verbindung $C_6H_{12}OCl_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in kalt gehaltenen Hexenylalkohol (DESTREM, *A. ch.* [5] **27**, 61). — Durchdringend riechendes Öl. Kp: 205—210°. Spez. Gew.: 1,4 bei 12°. Sehr wenig löslich in Wasser; mischbar mit Alkohol und Äther. — Liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Kali im Rohr auf 100° die Verbindung $C_6H_{11}OCl$.

Verbindung $C_6H_{12}OBr_2$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf Hexenylalkohol (DESTREM, *A. ch.* [5] **27**, 62). — Heftig riechendes Öl. Kp: 252—255°. Spez. Gew.: 1,99 bei 15°.

7. Alkohole $C_7H_{16}O$.

1. ***Heptanol-(1), a-Oxy-heptan, prim.-n-Heptyl-alkohol*** $C_7H_{16}O = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Entsteht neben Heptanol-(2), wenn man n-Heptan chloriert, das Gemisch der Chloride $C_7H_{15}Cl$ in die Heptylacetate verwandelt, diese verseift und fraktioniert (SCHORLEMMER, *A.* **161**, 278). Durch Reduktion von Önanthol in Eisessig mittels Zn (BOUIS, CARLET, *A.* **124**, 352). Bei der Reduktion von Önanthsäureäthylester in alkoh. Lösung mit Na (VAN GYSEGEM, *C.* **1907** I, 529). Neben Heptylamin aus Önanthsäureamid mit Natrium und Amylalkohol (SCHEUBLE, LOEBL, *M.* **25**, 1087). Durch Destillation von ricinolsaurem Natrium mit Natron, neben sekundärem Octylalkohol (CHAPMAN, *Z.* **1865**, 737; WILLS, *J.* **1853**, 508; PETERSEN, *A.* **118**, 69; RAILTON, *J.* **1853**, 507).

Darst. Aus Önanthol durch Reduktion mittels Natriumamalgams in Eisessig: JOURDAN, *A.* **200**, 102; vgl. SCHORLEMMER, *A.* **177**, 303; CROSS, *A.* **189**, 2; mittels Zinkstaubs in Eisessig: KRAFFT, *B.* **16**, 1723.

Ist bei gewöhnlicher Temp. flüssig. F: —35,5° (FRANCHIMONT, *R.* **16**, 132), —36,5° (CARRARA, COPPADORO, *G.* **33** I, 343). Kp_{756}: 175° (CARRARA, COPPADORO, *G.* **33** I, 341); $Kp_{764,1}$: 175,5° (CROSS, *A.* **189**, 3); Kp: 175,8° (korr.) (ZANDER, *A.* **224**, 83). D_0^0: 0,838; D_{16}^{16}: 0,830; D_{37}^{27}: 0,824 (CROSS); D^0: 0,8342 (ZANDER); $D_4^{16,5}$: 0,8235 (EIJKMAN, *R.* **12**, 168); D^{22}: 0,8173 (CARRARA, FERRARI, *G.* **36** I, 424); $D_4^{22,5}$: 0,8182; D_4^{68}: 0,7875 (FALK, *Am. Soc.* **31**, 93). — Löslichkeit in Wasser: MOHYLEWSKI, *Z. a. Ch.* **38**, 417. Assoziationsgrad: CARRARA, FERRARI, *G.* **36** I, 424. Kryoskopisches Verhalten in absoluter Schwefelsäure: ODDO, SCANDOLA, *G.* **39** II, 13; in Benzol: W. BILTZ, *Ph. Ch.* **29**, 251. — $n_\alpha^{16,5}$: 1,42343; $n_\beta^{16,5}$: 1,43313 (EIJKMAN); $n_\alpha^{22,4}$: 1,42116; $n^{22,4}$: 1,42326; $n_\beta^{22,4}$: 1,42843; $n_\gamma^{22,4}$: 1,43281 (FALK). Änderungen der Brechungsindices mit der Temp.: FALK. — Verdampfungswärme: BROWN, *Soc.* **83**, 991. Molekulare Verbrennungswärme für flüssigen n-Heptylalkohol bei konstantem Volum: 1113,0 Cal., bei konstantem Druck: 1115,0 Cal. (SUBOW, *C.* **1899** I, 586). Ausdehnung: ZANDER, *A.* **224**, 83. Kritische Temperatur: BROWN, *Soc.* **89**, 313. — Dielektrizitätskonstante: LÖWE, *Ann. d. Physik* [N. F.] **66**, 398. Dielektrizitätskonstante und elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 309.

n-Heptylalkohol gibt bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und verd. Schwefelsäure Önanthsäure (SCHORLEMMER, *A.* **161**, 279). Beim Erhitzen mit Na auf 220° entstehen Önanthsäure, eine Säure $C_{14}H_{28}O_2$, Diönanthylalkohol $C_{14}H_{30}O$ und Triönanthylalkohol $C_{21}H_{44}O$ (GUERBET, *C. r.* **132**, 207). Geschwindigkeit der Veresterung mit Trichloressigsäure bei 25°: MICHAEL, WOLGAST, *B.* **42**, 3162.

Methyl-n-heptyl-äther $C_8H_{18}O = CH_3\cdot O\cdot C_7H_{15}$. Kp: 149,8° (DOBRINER, *A.* **243**, 3). D_0^0: 0,7953. Ausdehnung: DOBRINER.

Äthyl-n-heptyl-äther $C_9H_{20}O = C_2H_5\cdot O\cdot C_7H_{15}$. *B.* Beim Erhitzen von n-Heptyljodid mit alkoh. Natriumäthylat auf 180° (CROSS, *A.* **189**, 5). Bei 25-stdg. Kochen von n-Heptyl-bromid oder -jodid mit alkoholischer Kalilauge (WELT, *B.* **30**, 1494). Man erhitzt n-Heptyl-jodid mit Äthylalkohol und Kaliumcyanat und kocht das Produkt mit KOH (C.). — $Kp_{748,3}$: 165° (C.); Kp: 166,6° (DOBRINER, *A.* **243**, 5). D^{16}: 0,790 (C.); D_0^0: 0,7949 (D.). Ausdehnung: DOBRINER.

n-Propyl-n-heptyl-äther $C_{10}H_{22}O = C_3H_7\cdot O\cdot C_7H_{15}$. Kp: 187,6°; D_0^0: 0,7987 (DOBRINER, *A.* **243**, 7). Ausdehnung: DOBRINER.

n-Butyl-n-heptyl-äther $C_{11}H_{24}O = C_4H_9\cdot O\cdot C_7H_{15}$. Kp: 205,7°; D_0^0: 0,8023 (D., *A.* **243**, 8). Ausdehnung: DOBRINER.

Di-n-heptyl-äther $C_{14}H_{30}O = (C_7H_{15})_2O$. *B.* Beim Erhitzen von n-Heptyljodid mit Natrium-n-heptylat im Rohr (DOBRINER, *A.* **243**, 1, 9). Neben Äthylheptyläther bei Einw.

von alkoholischer Kalilauge auf n-Heptyljodid (WELT, *B.* 30, 1495). Aus n-Heptylalkohol durch Erhitzen mit Metallsalzen (ODDO, *G.* 31 I, 334). — Kp: 261,9° (D., *A.* 243, 9); Kp: 260° (O., *G.* 31 I, 336). D_4^0: 0,8152 (D.). Ausdehnung: DOBRINER. — Wird beim Kochen mit Natrium in n-Heptan und Önanthol gespalten.

n-Heptylester der salpetrigen Säure $C_7H_{15}O_2N = C_7H_{15}\cdot O\cdot NO$. Kp: 155°; spez. Gew.: 0,8939 bei 0° (BERTONI, *G.* 18, 435).

Heptanthiol-(1), prim.-Normalheptyl-mercaptan, n-Heptyl-mercaptan $C_7H_{16}S = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH_2\cdot SH$. Flüssig. Kp: 174—175° (WINSSINGER, *J.* 1887, 1280).

Di-n-heptyl-sulfid $C_{14}H_{30}S = (C_7H_{15})_2S$. Flüssig. Kp: 298° (WINSSINGER, *J.* 1887, 1280).

Di-n-heptyl-sulfoxyd $C_{14}H_{30}OS = (C_7H_{15})_2SO$. F: 70° (WINSSINGER, *J.* 1887, 1280). Gibt bei der Einw. von Chlor in Gegenwart von Wasser die Verbindungen $C_7H_{13}Cl_3$ und $C_7H_{12}Cl_4$ neben gechlorten Heptansulfonsäuren (SPRING, WINSSINGER, *Bl.* [2] 49, 72).

Di-n-heptyl-sulfon $C_{14}H_{30}O_2S = (C_7H_{15})_2SO_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 80° (WINSSINGER, *J.* 1887, 1281). Sehr wenig löslich in Äther, leicht in $CHCl_3$.

2. ***Heptanol-(2), β-Oxy-heptan, Methyl-n-amyl-carbinol, Methyl-pentyl-carbinol*** $C_7H_{16}O = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *V.* Im Nelkenöl neben anderen Bestandteilen (MASSON, *C. r.* 149, 630). — *B.* Aus n-Amylmagnesiumbromid und Acetaldehyd in Äther (HENRY, DE WAEL, *C.* 1909 I, 1854; *R.* 28, 446). Entsteht neben Heptanol-(1), wenn man n-Heptan chloriert, das Gemisch der Chloride $C_7H_{15}Cl$ in die Heptylacetate verwandelt und diese verseift und dann fraktioniert (SCHORLEMMER, *A.* 161, 278; vgl. MORGAN, *A.* 177, 309). — Flüssig. Kp: 160—162° (SCH.); Kp_{762}: 156—157° (H., DE W.); Kp: 157—158° (M.). D^0: 0,8344 (M.); D^{20}: 0,8193 (H., DE W.). Unlöslich in Wasser (H., DE W.). n_D: 1,42131 (H., DE W.). — Gibt bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und verd. Schwefelsäure Methyl-n-amylketon (SCH.).

Heptanthiol-(2) $C_7H_{16}S = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH(SH)\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Jodheptan und alkoh. Kaliumhydrosulfid (HENRY, DE WAEL, *C.* 1909 I, 1854; *R.* 28, 447). — Flüssig. Kp_{760}: 164—165°. D^{20}: 0,8353. Unlöslich in Wasser. n_D: 1,44596.

3. ***Heptanol-(4), δ-Oxy-heptan, Dipropyl-carbinol*** $C_7H_{16}O = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2CH\cdot OH$. *B.* Aus Butyron und Natriumamalgam (FRIEDEL, *J.* 1869, 513; KURTZ, *A.* 161, 205). Aus Zinkdipropyl und Butyrylchlorid (SCHTSCHERBAKOW, Ж. 13, 345; vgl. dazu BOGOMOLEZ, *A.* 209, 92). Bei mehrtägigem Stehen von 50 g Butyron mit 220 g Propyljodid und überschüssigem Zink (USTINOW. A. SAIZEW, *J. pr.* [2] 34, 469). — Flüssig. Kp: 153° bis 154°; spez. Gew.: 0,8325 bei 0° (SCH.). Kp: 154—155°; spez. Gew.: 0,82003 bei 20°, 0,81183 bei 30° (U., S.). Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Butyron und dann Propionsäure und Buttersäure (U., S.).

1.2.6.7-Tetrabrom-heptanol-(4), α.β.ζ.η-Tetrabrom-δ-oxy-heptan, Diallylcarbinol-tetrabromid $C_7H_{12}OBr_4 = (CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2)_2CH\cdot OH$. *B.* Aus Diallylcarbinol und Brom (M. SAIZEW, *A.* 185, 135). — Nicht flüchtiges Öl.

4. ***Heptanol-(x)*** $C_7H_{16}O$.

Chlorheptanol-(x), Chlorheptylalkohol $C_7H_{15}OCl$. *B.* Aus Octylen und einer 2—3°/₀igen Lösung von unterchloriger Säure (CLERMONT, *Bl.* [2] 13, 406; *Z.* 1870, 411). — Kp: 206—208°. Spez. Gew.: 1,014 bei 0°, 1,001 bei 14°.

5. ***2-Methyl-hexanol-(1), α-Oxy-β-methyl-hexan*** $C_7H_{16}O = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus 2-Chlorhexan mit Magnesium und Polyoxymethylen nach GRIGNARD (ZELINSKY, PRZEWALSKI, *C.* 1908 II, 1854). — Kp_{760}: 162—164°. D_4^{17}: 0,8313; D_4^0: 0,8270. n_D^{20}: 1,4226.

6. ***2-Methyl-hexanol-(2), β-Oxy-β-methyl-hexan, Dimethyl-butyl-carbinol*** $C_7H_{16}O = (CH_3)_2C(OH)\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Aus Valeriansäureäthylester und Methylmagnesiumbromid (HENRY, *C. r.* 143, 103; MUSET, *C.* 1907 I, 1313; H., DE WAEL, *C.* 1909 I, 1854; *R.* 28, 448). — Farblose, stark riechende Flüssigkeit. Kp_{755}: 141—142° (M.; H., DE W.). D: 0,8155 (H., DE W.). Unlöslich in Wasser (H., DE W.). n_D: 1,41592 (H., DE W.). — Einw. von Brom: HENRY, *R.* 26, 122.

7. ***2-Methyl-hexanol-(3), γ-Oxy-β-methyl-hexan, Propyl-isopropyl-carbinol*** $C_7H_{16}O = (CH_3)_2CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Isobutyraldehyd und Propylmagnesiumbromid (HENRY, *C. r.* **143**, 103; MUSSET, *C.* **1907 I**, 1313). — Farblose, etwas dicke Flüssigkeit von angenehmem Geruch und bitterem, brennendem Geschmack. Kp_{760}: 141—142° (M.). D^{17}: 0,821 (M.). Unlöslich in Wasser (M.). n_D: 1,41493 (M.). — Einw. von Brom: HENRY, *R.* **26**, 123.

8. ***2-Methyl-hexanol-(4), γ-Oxy-ε-methyl-hexan, Äthyl-isobutyl-carbinol*** $C_7H_{16}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Isovaleraldehyd und Zinkdiäthyl (WAGNER, Ж. **16**, 287). — Kp: 147—148° bei 756,5 mm. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Äthylisobutylketon, Essigsäure und Isovaleriansäure.

9. ***2-Methyl-hexanol-(5), β-Oxy-ε-methyl-hexan, Methyl-isoamyl-carbinol*** $C_7H_{16}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus Methylisoamylketon und Natriumamalgam (ROHN, *A.* **190**, 309). Entsteht neben Äthylalkohol beim Zusammenbringen von Acetaldehyd mit Zinkdiisoamyl und Zerlegen der gebildeten Verbindung durch Wasser (E. SOKOLOW, Ж. **19**, 199). — Kp: 148—150°; spez. Gew.: 0,8185 bei 17,5° (R.). Riecht fuselig. — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Methylisoamylketon (R.).

Äthyläther des 6-Chlor-2-methyl-hexanols-(5), α-Chlor-β-äthoxy-ε-methyl-hexan $C_9H_{19}OCl = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus asymm. Dichloräther $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot O \cdot C_2H_5$ und Isoamylmagnesiumbromid in Äther (HOUBEN, FÜHRER, *B.* **40**, 4995). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_9: 77—78°. — Über die Einw. von methylalkoh. Natronlauge vgl. H., F., *B.* **40**, 4996.

4-Nitro-2-methyl-hexanol-(5), γ-Nitro-β-oxy-ε-methyl-hexan $C_7H_{15}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NO_2) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitro-2-methyl-butan durch Kondensation mit Acetaldehyd (MOUSSET, *C.* **1902 I**, 399). — Farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp_{30}: 132°. D^{13}: 1,020. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

10. ***2-Methyl-hexanol-(6). α-Oxy-ε-methyl-hexan*** $C_7H_{16}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus Äthylenoxyd und Isoamylmagnesiumbromid (GRIGNARD, *C. r.* **136**, 1261; *Bl.* [3] **29**, 947). Aus 5-Brom-2-methylpentan, Polyoxymethylen und Mg in Äther (FOURNIER, *C. r.* **144**, 332). — Flüssig. Kp_{755}: 167—169° (G.). D^0: 0,8311; $D_4^{15,4}$: 0,8249 (G.). n_D: 1,42538 (G.). — Läßt sich durch alkal. $KMnO_4$ in 2-Methylhexansäure-(6) überführen (F., *C. r.* **144**, 333; vgl. *Bl.* [4] **5**, 920).

Vgl. auch Alkohol $C_7H_{16}O$ sub No. 19.

11. ***3-Methyl-hexanol-(3), γ-Oxy-γ-methyl-hexan, Methyl-äthyl-propyl-carbinol*** $C_7H_{16}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Butyrylchlorid mit Zinkdimethyl und Zinkdiäthyl (PAWLOW, *A.* **188**, 122). Entsteht neben einem Kohlenwasserstoffe C_7H_{14} bei längerem Digerieren von Äthylpropylketon mit CH_3I und Zink (SOKOLOW, *J. pr.* [2] **39**, 431). Bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther auf Chloraceton, neben anderen Produkten (FOURNEAU, TIFFENEAU, *C. r.* **145**, 437). — Flüssig. Kp_{745}: 140,3° (korr.) (S.); Kp: 139—141° (F., T.). D_0^0: 0,82338; D_0^{20}: 0,81519; D_0^{30}: 0,81061 (S.). — Bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und verd. Schwefelsäure entstehen Essigsäure und Propionsäure (S.).

12. ***3-Methyl-hexanol-(4), γ-Oxy-δ-methyl-hexan, Äthyl-sek.-butyl-carbinol*** $C_7H_{16}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Chloraceton (FOURNEAU, TIFFENEAU, *C. r.* **145**, 437). Aus Äthylmagnesiumbromid und Methyläthylacetaldehyd (F., T.). Aus Äthylmagnesiumbromid und α-Methyl-α-äthyläthylenoxyd (F., T.). — Kp: 149—150° (korr.). D^0: 0,8518.

13. ***3-Äthyl-pentanol-(2), β-Oxy-γ-äthyl-pentan, Methyl-[diäthyl-carbin]-carbinol*** $C_7H_{16}O = (C_2H_5)_2CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther auf Chloraceton, neben anderen Produkten (FOURNEAU, TIFFENEAU, *C. r.* **145**, 437). — Kp: 148—152°. D^0: 0,8531.

14. *3-Äthyl-pentanol-(3), γ-Oxy-γ-äthyl-pentan, Triäthyl-carbinol* $C_7H_{16}O = (C_2H_5)_3C\cdot OH$. *B.* Aus Äthylmagnesiumbromid und Kohlenoxysulfid in Äther bei nachfolgender Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure, neben Thiolpropionsäure (Weigert, *B.* 36, 1009). Bei allmählichem Eintröpfeln unter Kühlung von 93 g Propionylchlorid in 250 g Zinkdiäthyl (Ipatjew, Ж. 27, 373; vgl. Nahapetian, *Z.* 1871, 274); man läßt 12 Stunden stehen. Bei mehrtägigem Stehen von 40 g Diäthylketon mit 220 g C_2H_5I und überschüssigem Zink (Baratajew, Saizew, *J. pr.* [2] 34, 463). — Campherähnlich riechendes Öl. Kp_{764}: 142° (korr.) (W.); Kp: 140—142° (N). D^0: 0,8593 (N.); D_0^0: 0,83892; D_4^0: 0,83889; D_0^{20}: 0,82992 (B., S.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: W. Biltz, *Ph. Ch.* 29, 257. Molekulare Verbrennungswärme für flüssiges Triäthylcarbinol bei konstantem Druck: 1091,9 Cal. (Subow, *C.* 1908 II, 1415). — Gibt bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und verd. Schwefelsäure α-Methyl-β.β-diäthyläthylen, Essigsäure und Propionsäure neben Diäthylketon und CO_2 (N., *Z.* 1871, 274; B., S., *J. pr.* [2] 34, 466; vgl. Saizew jun., *J. pr.* [2] 57, 38). Brom erzeugt $(C_2H_5)_2CBr\cdot CHBr\cdot CH_3$, neben $(C_2H_5)_3CBr$ und Tribromheptan (Kp: 143—147°) (Ip.). Geht durch Erhitzen mit Oxalsäure in α-Methyl-β.β-diäthyläthylen über (Saizew jun., *J. pr.* [2] 57, 39).

1-Chlor-3-äthyl-pentanol-(3), α-Chlor-γ-oxy-γ-äthyl-pentan, Diäthyl-[β-chloräthyl]-carbinol $C_7H_{15}OCl = (C_2H_5)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Äthyl-β-chloräthyl-keton und Äthylmagnesiumbromid in Äther (Maire, *Bl.* [4] 3, 282). — Schwach campherartig riechende Flüssigkeit. Kp_{13}: 90°. Geht bei der Einw. von 50%iger Kalilauge in α.α-Diäthyltrimethylenoxyd, bei der Einw. von Diäthylamin in Diäthyl-[β-diäthylamino-äthyl]-carbinol über.

2-Chlor-3-äthyl-pentanol-(3), β-Chlor-γ-oxy-γ-äthyl-pentan, Diäthyl-[α-chloräthyl]-carbinol $C_7H_{15}OCl = (C_2H_5)_2C(OH)\cdot CHCl\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthylmagnesiumbromid und α-Chlorpropionsäureester $CH_3\cdot CHCl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ in Äther (Fourneau, Tiffeneau, *C. r.* 145, 439). — Kp: 170—174°. D^0: 1,021. — Geht bei der Einw. von KOH in α-Methyl-β.β-diäthyl-äthylenoxyd über.

1-Jod-3-äthyl-pentanol-(3), α-Jod-γ-oxy-γ-äthyl-pentan, Diäthyl-[β-jodäthyl]-carbinol $C_7H_{15}OI = (C_2H_5)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CHI$. *B.* Aus β-Jodpropionsäureester $CH_2I.CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ und Äthylmagnesiumbromid in Äther (Dalebroux, Wuyts, *C.* 1906 II, 1179). — Zähe, sehr unbeständige Flüssigkeit. — Geht bei der Destillation mit KOH in α.α-Diäthyltrimethylenoxyd über.

15. *2.3-Dimethyl-pentanol-(3), γ-Oxy-β-γ-dimethyl-pentan, Methyl-äthyl-isopropyl-carbinol* $C_7H_{16}O = (CH_3)_2CH\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. Bei der Einw. von α-Brombutyrylbromid auf Zinkdimethyl erhielt Kaschirsky (Ж. 13, 89; vgl. *B.* 11, 985) einen tertiären Heptylalkohol, der sehr wahrscheinlich Methyläthylisopropylcarbinol war. Derselbe war flüssig, erstarrte nicht bei —30°. Kp: 138—140° bei 750 mm. Spez. Gew.: 0,8487 bei 0°, 0,8329 bei 21°. Gibt bei der Oxydation Aceton, Methyläthylketon und Essigsäure.

16. *2.4-Dimethyl-pentanol-(2), β-Oxy-β.δ-dimethyl-pentan, Dimethyl-isobutyl-carbinol* $C_7H_{16}O = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Isobutylmagnesiumbromid auf Aceton in ätherischer Lösung (Konowalow, *C.* 1906 I, 330). Man läßt auf das aus $(CH_3)_2C:CH\cdot CH(CH_3)_2$ und Jodwasserstoff gebildete Jodid Silberoxyd einwirken (Markownikow, *Z.* 1871, 269). Aus Isovaleriansäureäthylester und Methylmagnesiumjodid nach der Grignard-Massonschen Methode (Chonin, *C.* 1905 II, 813; 1909 II, 587). Aus Isovalerylchlorid und Zinkmethyl (Pawlow, *A.* 173, 192). — Flüssig. Erstarrt nicht beim Abkühlen auf —20° (P.). Kp: 129—130° (P.); Kp_{749}: 133° (Ch.); $Kp_{762,5}$: 131° (K.). D_0^0: 0,8326; D_0^{20}: 0,8158 (Ch.); D_0^0: 0,8300; $D_0^{15,5}$: 0,8187 (K.). Fast unlöslich in Wasser (P.). $n_D^{15,5}$: 1,42175 (K.); n_D^{20}: 1,4172 (Ch.). — Gibt bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und verd. Schwefelsäure Essigsäure und Isobuttersäure (P.). Liefert beim Erhitzen mit HI + P auf 200° Tetramethylpropan (K.).

1-Chlor-2.4-dimethyl-pentanol-(2), α-Chlor-β-oxy-β.δ-dimethyl-pentan, Methyl-chlormethyl-isobutyl-carbinol $C_7H_{15}OCl = CH_2Cl\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Kp_{25}: 85° (Riedel, D.R.P. 169746; *C.* 1906 I, 1584).

17. *2.4-Dimethyl-pentanol-(3), γ-Oxy-β.δ-dimethyl-pentan, Diisopropyl-carbinol* $C_7H_{16}O = (CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Diisopropylketon in Benzol mittels Natriums in Gegenwart von Wasser (Münch, *A.* 180, 333) oder in Alkohol mittels Na-

triumamalgams (POLJETAJEW, *B.* **24**, 1309). — Flüssigkeit von charakteristischem Geruch und brennendem Geschmack. Kp_{760}: 140° (P.). D_4^0: 0,8445; D_4^{20}: 0,8288 (P). n_α^{20}: 1,42047; n_D^{20}: 1,42259; n_β^{20}: 1,42754; n_γ^{20}: 1,43156 (P.). — Wird von Chromsäuregemisch zu Diisopropylketon, Isobuttersäure und Aceton oxydiert (P.).

18. *2.2.3-Trimethyl-butanol-(3), β-Oxy-β.γ.γ-trimethyl-butan, Pentamethyl-äthylalkohol, Pentamethyläthol* $C_7H_{16}O = (CH_3)_3C\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus Trichloracetylchlorid und (5 Mol.) Zinkdimethyl (BOGOMOLEZ, *A.* **209**, 78). Aus α-Chlorisobuttersäureäthylester $(CH_3)_2CCl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ und Methylmagnesiumbromid (HENRY, *C. r.* **142**, 1023; **144**, 312; *R.* **26**, 84; *C.* **1906** II, 227, 493). Aus α-Bromisobuttersäurebromid $(CH_3)_2CBr\cdot COBr$ und Zinkdimethyl (KASCHIRSKY, Ж. **13**, 86). Aus 1 Mol. Trimethylessigsäurechlorid und 2 Mol. Zinkdimethyl beim wochenlangen Stehen oder bei Erhitzen des zuvor mit etwas Natrium behandelten Gemisches im Rohr auf 60—65° (BUTLEROW, *A.* **177**, 177). Aus Aceton und tert.-Butylmagnesiumchlorid oder -bromid in Äther (H., *C. r.* **143**, 20; *C.* **1906** II, 748; *R.* **26**, 108). Aus $(CH_3)_2CCl\cdot C(OH)(CH_3)_2$ mit Methylmagnesiumbromid in Äther (H., *C.* **1907** II, 447; *R.* **26**, 436). Aus Pinakolin und Methylmagnesiumbromid in Äther; Ausbeute quantitativ (H., *C. r.* **143**, 20; *C.* **1906** II, 748; *R.* **26**, 106). Aus Tetramethyläthylenoxyd mit Methylmagnesiumbromid in Äther (H., *C.* **1907** II, 447; *R.* **26**, 437). — Pentamethyläthylalkohol bildet in Gegenwart von Wasser ein Hydrat von der Zusammensetzung $(C_7H_{16}O)_2 + H_2O$ (BU.). Das Hydrat krystallisiert aus Alkohol auf Zusatz von Wasser in campherartig riechenden Nadeln, schmilzt bei etwa 83°, verflüchtigt sich sehr leicht bei gewöhnlicher Temp., ist in Wasser merklich und in Alkohol und Äther leicht löslich (BU.). Beim Erhitzen im geschlossenen Gefäß auf 100° in Gegenwart von wasserfreiem Baryt geht das Hydrat in den wasserfreien Alkohol über. Dieser ist bei gewöhnlicher Temp. flüssig, erstarrt bei 15°, schmilzt bei etwa 17° und siedet bei 131—132° unter 760 mm Druck. Der wasserfreie Alkohol nimmt sehr begierig Wasser unter Bildung des Hydrates auf (BU.). — Liefert bei der Einw. von Acetylchlorid sowie bei der Einw. von rauch. Chlorwasserstoffsäure die Verbindung $(CH_3)_3C\cdot CCl(CH_3)_2$ (H., *R.* **26**, 93, 104).

19. *Alkohol* $C_7H_{16}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ oder $(CH_3)_2CH\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. (Unbestimmt, ob mit der Verbindung sub No. 10 identisch.) *B.* Aus dem ungesättigten Aldehyd $C_7H_{12}O$ (welcher aus Acetoisobutyraldol durch Erhitzen mit Na-Acetat entsteht) mit Eisenfeilspänen und Essigsäure (EHRENFREUND, *M.* **26**, 1007). — Kp: 164° bis 166°.

20. *Alkohol* $C_7H_{16}O$ *aus Weintreberfuselöl.* Aus Weintreberfuselöl isolierte FAGET (*A.* **124**, 355) einen Alkohol $C_7H_{16}O$, welcher bei 155—160° siedete und bei der Oxydation eine nach Schweiß riechende Säure $C_7H_{14}O_2$ lieferte.
Vgl. auch WINDISCH, *C.* **1892** I, 894.

8. Alkohole $C_8H_{18}O$.

1. *Octanol-(1), α-Oxy-octan, prim.-n-Octylalkohol* $C_8H_{18}O = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH_2\cdot OH$. *V.* An Essigsäure gebunden im Öl der Früchte von Heracleum spondylium L. (ZINCKE, *A.* **152**, 1; MÖSLINGER, *A.* **185**, 26). Das Öl aus Heracleum giganteum besteht aus Octylacetat und Hexylbutyrat (ZINCKE, FRANCHIMONT, *B.* **4**, 822). Das Öl der reifen Früchte von Pastinaca sativa L. besteht fast ganz aus Octylbutyrat (RENESSE, *A.* **166**, 80). — *B.* Durch Erhitzen von Caprylsäuremethylester mit Na und absolutem Alkohol (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* **136**, 1677; *Bl.* [3] **31**, 673; D.R.P. 164294; *C.* **1905** II, 1700). — Flüssigkeit von durchdringendem, aromatischem Geruch. F: —15° (FRANCHIMONT, *R.* **16**, 132), —17,9° (CARRARA, COPPADORO, *G.* **33** I, 343). Kp: 195,5° (korr.) (ZANDER, *A.* **224**, 84); $Kp_{758,2}$: 196—197° (R.); $Kp_{758,3}$: 194,5° (C., C.); Kp_{17}: 96° (B., B.). D^0: 0,8375 (ZA.); D^{21}: 0,8266 (CARRARA, FERRARI, *G.* **36** I, 425). Löslichkeit in Wasser: MOTYLEWSKI, *Z. a. Ch.* **38**, 417. Assoziationsgrad des n-Octylalkohols: CARRARA, FERRARI, *G.* **36** I, 425. Kryoskopisches Verhalten in absol. Schwefelsäure: ODDO, SCANDOLA, *G.* **39** II, 14, in Benzol: W. BILTZ, *Ph. Ch.* **29**, 252. Ebullioskopisches Verhalten in Benzol: MAMELI, *G.* **33** I, 475. Verdampfungswärme: BROWN, *Soc.* **83**, 991. Ausdehnung: ZANDER. Kritische Temperatur: BROWN, *Soc.* **89**, 313. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8], **8**, 309. — Zerfällt beim Leiten über $AlPO_4$ bei 300—350° in Wasser und α-Octylen (SENDERENS, *C. r.* **144**, 1110; *Bl.* [4] **1**, 693). Gibt bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und verd. Schwefelsäure n-Caprylsäure (ZINCKE, *A.* **152**, 8). Geschwindigkeit der Veresterung mit Trichloressigsäure bei 25°: MICHAEL, WOLGAST, *B.* **42**, 3162.

Methyl-n-octyl-äther $C_9H_{20}O = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Octanol-(1)-Natrium und CH_3I (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* **136**, 1677; *Bl.* [3] **31**, 673). — Kp: 173° (DOBRINER, *A.* **243**, 3); Kp_{20}: 75° (B., B.). D_0^0: 0,8014 (D.); D_0^4: 0,802 (B., B.). Ausdehnung: DOBRINER, *A.* **243**, 4.

Äthyl-n-octyl-äther $C_{10}H_{22}O = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. Kp: 182—184°; D^{17}: 0,794 (MÖSLINGER, *A.* **185**, 57). Kp: 189,2°; D^0: 0,8008; Ausdehnung: DOBRINER, *A.* **243**, 6.

Propyl-n-octyl-äther $C_{11}H_{24}O = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Kp: 207°; spez. Gew.: 0,8039 bei 0°; Ausdehnung: DOBRINER, *A.* **243**, 8.

Butyl-n-octyl-äther $C_{12}H_{26}O = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Kp: 225,7°; spez. Gew.: 0,8069 bei 0°; Ausdehnung: DOBRINER, *A.* **243**, 9.

n-Heptyl-n-octyl-äther $C_{15}H_{32}O = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. Kp: 278,8°; spez. Gew.: 0,8182 bei 0°; Ausdehnung: DOBRINER, *A.* **243**, 10.

Di-n-octyläther $C_{16}H_{34}O = (CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH_2)_2O$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Jodoctan mit Natrium-n-octylat im Rohr auf 100° (MÖSLINGER, *A.* **185**, 56). Aus n-Octylalkohol durch Kochen mit $FeCl_3$, $CuSO_4$ oder $SnSO_4$ (ODDO, *G.* **31** I, 337). — Kp: 280—282° (M.); Kp: 291,7° (DOBRINER, *A.* **243**, 10); Kp: 286—287° (O.). D_0^0: 0,82035 (D.); D_{17}^{17}: 0,8050 (M.). Ausdehnung: DOBRINER.

Mono-n-octylester der Schwefelsäure, n-Octylschwefelsäure $C_8H_{18}O_4S = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH_2\cdot O\cdot SO_3H$. *B.* Aus n-Octylalkohol und konz. Schwefelsäure (MÖSLINGER, *A.* **185**, 63). — Ist nur in Form von Salzen isoliert. — K-Salz. Undeutlich krystallinisch. Leicht löslich in Wasser. — Ba-Salz $Ba(C_8H_{17}O_4S)_2$. Blätter, bisweilen Nadeln. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser und siedendem Alkohol. Zersetzt sich bei 100°.

n-Octyl-ester der salpetrigen Säure $C_8H_{17}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH_2\cdot O\cdot NO$. *B.* Man sättigt n-Octylalkohol mit salpetriger Säure und erhitzt im Rohr auf 100° (EICHLER, *B.* **12**, 1887). Durch Einleiten von überschüssigem Nitrosylchlorid in ein äquimolekulares Gemisch von n-Octylalkohol und trocknem Pyridin unter Eiskühlung (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* **136**, 1564; *Bl.* [3] **29**, 959). — Grünliche Flüssigkeit. Kp: 175—177° (E.); Kp: 174—175° (B., W.). D^{17}: 0,862 (E.).

n-Octylester der Salpetersäure $C_8H_{17}O_3N = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH_2\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Durch tropfenweises Eintragen von 1 Tl. Alkohol in 3 Tle. absoluter Salpetersäure bei 0—5° (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* **136**, 1563; *Bl.* [3] **29**, 957). — Kp_{20}: 110—112°. D_4^0: 0,975.

Di-n-octyl-sulfid $C_{16}H_{34}S = (CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH_2)_2S$. *B.* Aus 1-Chloroctan und alkoh. Schwefelkaliumlösung auf dem Wasserbade (MÖSLINGER, *A.* **185**, 59). — Schwach gelbliche, lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedet oberhalb 310° (unter Zers.). D_{17}^{17}: 0,8419.

2. ***Octanol-(2), β-Oxy-octan, Methyl-hexyl-carbinol, sek.-n-Octylalkohol, Caprylalkohol*** $C_8H_{18}O = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. a) ***Inaktive Form*** $C_8H_{18}O = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Bei der schnellen Destillation von Ricinusölseife mit Ätzkali oder Ätznatron (BOUIS, *A.* **80**, 304; **92**, 395; **97**, 34; MOSCHNIN, *A.* **87**, 111; SCHORLEMMER, *A.* **147**, 222; NEISON, *Soc.* **27**, 507, 837; FREUND, SCHÖNFELD, *B.* **24**, 3352). Neben n-Capronsäure, n-Heptylsäure, Önanthol und Heptylalkohol beim Einleiten von Luft in Ricinusöl bei 160° (Chem. Fabrik Flörsheim, D.R.P. 167137; *C.* **1906** I, 796). Methylhexylcarbinol entsteht auch durch Destillation der Seife aus dem Öle der Früchte von Curcas purgans (SILVA, *Z.* **1869**, 185).

Das käufliche Präparat ist ein Gemisch von linksdrehendem und inaktivem Alkohol (MARCKWALD, MC KENZIE, *B.* **34**, 475).

Kp: 179,5° (SCHORLEMMER, *J.* **1875**, 285). Kp_{744}: 177,6—177,8° (BRÜHL, *A.* **203**, 29). Kp_{751}: 180° (PIUTTI, *B.* **39**, 2770; *G.* **36** II, 368). Kp_{762}: 179—179,2° (SCHIFF, *A.* **220**, 103). $Kp_{10,1}$: 75,5°; $Kp_{67,84}$: 93,5°; Kp_{760}: 178,5° (KAHLBAUM, Siedetemperatur und Druck, S. 92). — D^{16}: 0,823 (NEISON, *Soc.* **27**, 846). D_4^{20}: 0,8193 (BRÜHL). $D_4^{?}$: 0,6781 (SCHIFF). — Kryoskopisches Verhalten in absol. Schwefelsäure: ODDO, SCANDOLA, *G.* **39** II, 17, in Benzol: W. BILTZ, *Ph. Ch.* **29**, 257. Ebullioskopisches Verhalten in Benzol: MAMELI, *G.* **33** I, 476. — n_α^{20}: 1,42231; n_D^{20}: 1,42444; n_γ^{20}: 1,43397 (BRÜHL). — Verdampfungswärme: BROWN, *Soc.* **83**, 991. Kritische Temperatur: BROWN, *Soc.* **89**, 313. — Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 309; **9**, 133.

Zur Spaltung in die optisch aktiven Komponenten führt man das inaktive Methylhexylcarbinol in den sauren Phthalsäureester über, fällt aus der Acetonlösung des Esters mittels l-Brucins das Salz der d-Komponente und gewinnt aus den Mutterlaugen dieses Salzes durch folgeweise Behandlung mit HCl und mit l-Cinchonidin das Salz der l-Komponente (PICKARD, KENYON, *Soc.* **91**, 2059).

Methylhexylcarbinol zerfällt beim Erhitzen mit wenig CH_3I auf 218° in C_8H_{16} und Wasser (WOLKOW, Ж. 21, 337). Liefert beim Überleiten über fein verteiltes Kupfer zwischen 250° und 300° glatt Octanon-(2) und Wasserstoff; bei 400° tritt geringe Spaltung in Hexan. Methan und CO ein. In Gegenwart von fein verteiltem Nickel ist bei 250° diese letztere Reaktion bereits Hauptreaktion (SABATIER, SENDERENS, C. r. 136, 985). Zerfällt beim Leiten über $AlPO_4$ bei 300—350° in Wasser und Octylene (SENDERENS, C. r. 144, 1110; Bl. [4] 1, 693). Gibt beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,38) Acetylcaproyl neben Dinitrohexan (PONZIO, G. 31 I, 406; s. auch CHANCEL, C. r. 100, 603). Beim Eintragen in absolute Salpetersäure entsteht Methyl-hexyl-keton (BOUVEAULT, WAHL, Bl. [3] 29, 957). Gibt bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und verd. Schwefelsäure Methylhexylketon, Capronsäure und Essigsäure (SCHORLEMMER, A. 147, 224). Beim Sättigen mit Chlor entsteht das Keton $C_5H_{11}Cl_2\cdot CO\cdot CCl_3$ (BROCHET, Bl. [3] 13, 120). Kondensiert sich beim Erhitzen mit Ätzkali oder Na-Äthylat zu Tricaprylalkohol; daneben entstehen Dicaprylalkohol und kleine Mengen sehr hoch siedenden Tetracaprylalkohols (MARKOWNIKOW, SUBOW, B. 34, 3246; vgl. GUERBET, C. r. 132, 686). Geschwindigkeit der Veresterung mit Trichloressigsäure bei 25°: MICHAEL, WOLGAST, B. 42, 3166.

Methyl-hexyl-carbin-ester der Schwefelsäure $C_8H_{18}O_4S = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(O\cdot SO_3H)\cdot CH_3$. — $K\cdot C_8H_{17}O_4S + \frac{1}{2}H_2O$ (BOUIS, A. 92, 397).

Methyl-hexyl-carbin-ester der salpetrigen Säure $C_8H_{17}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(O\cdot NO)\cdot CH_3$. B. Durch Einleiten von überschüssigem Nitrosylchlorid in ein äquimolekulares Gemisch von Methylhexylcarbinol und trocknem Pyridin unter Eiskühlung (BOUVEAULT, WAHL, C. r. 136, 1564; Bl. [3] 29, 959). Aus Glycerintrinitrit und Methylhexylcarbinol (BERTONI, G. 16, 521). — Gelbe Flüssigkeit. Kp: 165—166° (BERT.); Kp_{18}: 65° (BOU., W.). D°: 0,881 (BERT.); D_4^0: 0,879 (BOU., W.). Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Äther, Chloroform, CS_2 (BERT.)

1-Nitro-octanol-(2), **α-Nitro-β-oxy-octan** $C_8H_{17}O_3N = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NO_2$. B. Aus Önanthol durch Kondensation mit Nitromethan (BOUVEAULT, WAHL, C. r. 134, 1228; Bl. [3] 29, 647). — Hellgelbe Flüssigkeit. Kp_{10}: 138—140°.

Methyl-äthyl-sek.-octyl-sulfoniumhydroxyd $C_{11}H_{26}OS = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(CH_3)\cdot S(CH_3)(C_2H_5)\cdot OH$. — $(C_{11}H_{25}S\cdot Cl)_2 + PtCl_4$. Sechsseitige Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser (STRÖMHOLM, B. 33, 833).

b) ***Rechtsdrehende Form*** $C_8H_{18}O = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. B. Man führt inaktives Methylhexylcarbinol in den sauren Phthalsäureester über, fällt aus der Acetonlösung des Esters mit Brucin das Salz des sauren Phthalsäure-[d-methyl-hexyl-carbinol]-esters, zerlegt das Brucinsalz in Alkohol mit verd. Chlorwasserstoffsäure und verseift den sauren Phthalsäureester des d-Methyl-hexyl-carbinols durch wäßr. Kalilauge (PICKARD, KENYON, Soc. 91, 2060). — Kp_{20}: 86°. D_4^{20}: 0,8221. n_D^{20}: 1,424. $[\alpha]_D^{17}$: +9,87°.

3. ***Octanol-(4), δ-Oxy-octan, Propyl-butyl-carbinol*** $C_8H_{18}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. B. Neben den beiden stereoisomeren Octandiolen-(4.5) durch Reduktion von Butyroin $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ mit Natrium und Alkohol (BOUVEAULT, LOCQUIN, C. r. 140, 1700; Bl. [3] 35, 644, 646). — Flüssig. Kp_{16}: 71°; D_4^0: 0,838 (B., L., Bl. [3] 35, 646).

4. ***Octanol-(x)*** $C_8H_{18}O$ (vielleicht Gemisch verschiedener Octanole). B. Man setzt das x-Jodoctan aus Caprylen (S. 161) mit Silberacetat in Äther um und verseift das erhaltene Octylacetat durch Destillieren mit festem Kalihydrat (CLERMONT, Z. 1868, 492). — Siedet bei 174—178°; spez. Gew.: 0,811 bei 0° (CL., Z. 1868, 493). — Gibt bei der Oxydation Essigsäure, Capronsäure und ein Keton $C_8H_{16}O$, also dieselben Produkte wie Methylhexylcarbinol (CL., Z. 1869, 727).

Chlor-octanol-(x) $C_8H_{17}OCl$. B. Aus C_8H_{16} und HClO in $^3/_4$%iger wäßr. Lösung (CLERMONT, Bl. [2] 13, 407; Z. 1870, 411). — Nicht unzersetzt flüchtige Flüssigkeit. Spez. Gew.: 1,003 bei 0°, 0,987 bei 31°.

5. ***2-Methyl-heptanol-(2), β-Oxy-β-methyl-heptan, Dimethyl-n-amyl-carbinol*** $C_8H_{18}O = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. B. Aus Capronsäureester und Methylmagnesiumjodid in Äther (MASSON, C. r. 132, 483; MUSET, C. 1907 I, 1313). Beim Erhitzen der Verbindung $(CH_3)_2CH\cdot CHI\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ mit frisch gefälltem $Pb(OH)_2$ (MUSET, C. 1907 I, 1313, vgl. HENRY, C. r. 143, 103). — Flüssig. Kp: 162° (MA.; MU.). D^{20}: 0,879 (MU.). n_D: 1,43031 (MU.). — Mit Acetylchlorid entsteht das Chlorid $(CH_3)_2CCl\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$ (MU.).

6. *2-Methyl-heptanol-(3), γ-Oxy-β-methyl-heptan, Isopropyl-butyl-carbinol* $C_8H_{18}O = (CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Isobutyraldehyd und Butylmagnesiumbromid (MUSET, *C.* 1907 I, 1313; vgl. HENRY, *C. r.* 143, 102). — Farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp: 153—154°; D^{20}: 0,825 (M.). Unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol, Äther (M.). n_D: 1,42041 (M.).

7. *2-Methyl-heptanol-(4), δ-Oxy-β-methyl-heptan, Propyl-isobutyl-carbinol* $C_8H_{18}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Isovaleraldehyd und Propylmagnesiumbromid (MUSET, *C.* 1907 I, 1313; vgl. HENRY, *C. r.* 143, 102). — Farblose, etwas dicke Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp: 160° (M.); Kp_{760}: 164° (CLARKE, *Am. Soc.* 31, 114). D^{20}: 0,8207 (M.). Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln (C.). n_D: 1,42031 (M.).

8. *2-Methyl-heptanol-(5), γ-Oxy-ζ-methyl-heptan, Äthyl-isoamyl-carbinol* $C_8H_{18}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Isoamylmagnesiumbromid und Propionaldehyd (BUELENS, *C.* 1909 I, 832; *R.* 28, 114; vgl. HENRY, *C. r.* 143, 102). — Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. E: —61° (B.). Kp: 165—166° (B.). D: 0,8084 (B.). Löslich in Alkohol; unlöslich in Wasser (B.). n_D: 1,42011 (B.).

9. *2-Methyl-heptanol-(6), β-Oxy-ζ-methyl-heptan* $C_8H_{18}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetaldehyd mittels der aus 5-Brom-2-methylpentan, Magnesium und Äther erhaltenen GRIGNARDschen Lösung (BUELENS, *C.* 1909 I, 832; *R.* 28, 115; vgl. HENRY, *C. r.* 143, 102). Durch Reduktion des 2-Methylheptanons-(6) in Äther mit Na in Gegenwart von Wasser (CLARKE, *Am. Soc.* 31, 111). — In konz. Form unangenehm, in Verdünnung angenehmer riechende Flüssigkeit (C.). Kp_{765}: 176° (C.); Kp_{760}: 171—172° (B.). D^{20}: 0,8128 (B.). Unlöslich in Wasser. n_D: 1,42381 (B.).

Methyläther des 2-Methyl-heptanols-(6), *β*-**Methoxy-*ζ*-methyl-heptan** $C_9H_{20}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-α-chloräthyläther $CH_3\cdot O\cdot CHCl\cdot CH_3$ mittels der aus 5-Brom-2-methylpentan, Magnesium und Äther erhaltenen GRIGNARDschen Lösung (BUELENS, *C.* 1909 I, 832; *R.* 28, 117). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{760}: 149—150°. D^{20}: 0,7945.

10. *3-Methyl-heptanol-(3), γ-Oxy-γ-methyl-heptan, Methyl-äthyl-butyl-carbinol* $C_8H_{18}O = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylbutylketon und Äthylmagnesiumjodid (KONOWALOW, *C.* 1902 I, 1271; CLARKE, *Am. Soc.* 31, 560). — Dem Eucalyptusöl ähnlich riechende Flüssigkeit. Kp_{765}: 161—162° (C.); Kp_{745}: 158° bis 160° (K.). D_0^{19}: 0,8273 (K.). n_D^1: 1,42735 (K.).

11. *3-Methyl-heptanol-(6), β-Oxy-ε-methyl-heptan* $C_8H_{18}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *Rechtsdrehende Form. B.* Durch Reduktion des rechtsdrehenden 3-Methyl-heptanons-(6) mit Na und Alkohol (WELT, *A. ch.* [7] 6, 135). — Flüssig. Kp: 167—169°. D^{21}: 0,8174. $[\alpha]_D^{24}$: 4,69°.

12. *4-Methyl-heptanol-(2), β-Oxy-δ-methyl-heptan* $C_8H_{18}O = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion des 4-Methyl-heptanons-(2) in Äther mittels Natriums in Gegenwart von Wasser (CLARKE, *B.* 40, 354; *Am.* 39, 94). — Flüssig. Kp_{765}: 168°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Geht durch Einw. von HI bei 100° und Reduktion des entstandenen Jodids mit Zn und HCl in 4-Methyl-heptan über.

13. *4-Methyl-heptanol-(4), δ-Oxy-δ-methyl-heptan, Methyl-dipropyl-carbinol* $C_8H_{18}O = CH_3\cdot C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 70 g Dipropylketon mit 262 g CH_3I und überschüssigem Zink (GORTALOW, SAIZEW, *J. pr.* [2] 33, 203). — Kp: 161,5° (korr.); spez. Gew.: 0,82479 bei 20°, 0,81746 bei 30°, 0,81389 bei 35° (G., S.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: W. BILTZ, *Ph. Ch.* 29, 258. Molekulare Verbrennungswärme für flüssiges Methyldipropylcarbinol bei konstantem Druck: 1246,4 Cal. (SUBOW, *C.* 1903 II, 1415). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Essigsäure und Propionsäure, sowie kleine Mengen CO_2 und Buttersäure (G., S.).

14. *3-Äthyl-hexanol-(3), γ-Oxy-γ-äthyl-hexan, Diäthyl-propyl-carbinol* $C_8H_{18}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)_2\cdot OH$. *B.* Aus Buttersäureester und Äthylmagnesiumjodid (MASSON, *C. r.* 132, 484). Aus Zinkdiäthyl und Butyrylchlorid (BUTLEROW, *Z.* 1865, 615). Entsteht neben α-Methyl-β-äthyl-β-propyl-äthylen bei 14-tägigem Stehen von Äthylpropylketon mit C_2H_5I und Zink (SOKOLOW, *J. pr.* [2] 39, 440). — Kp: 159° (M.); Kp: 160,5° (korr.) (S.). D_0^0: 0,83794; D_0^{20}: 0,83008 (S.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: W. BILTZ,

[illegible] 29, 258. — Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch entstehen Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure (S.). Gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink 3-Äthylhexen-(2) (M.).

15. ***3-Äthyl-hexanol-(4), γ-Oxy-δ-äthyl-hexan, Äthyl-[diäthyl-carbin]-carbinol*** $C_8H_{18}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Bromacetylbromid und Zinkdiäthyl (Winogradow, *A.* 191, 140). Als Nebenprod. bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Chloressigester oder 1-Chlor-butanon-(2), neben $(C_2H_5)_2C(OH)\cdot CH_2Cl$ (Fourneau, Tiffeneau, *C. r.* 145, 438). — Kp: 164—166° (W.); Kp: 162—164° (F., T.). D^0: 0,835 (F., T.).

16. ***2.4-Dimethyl-hexanol-(2), β-Oxy-β.δ-dimethyl-hexan*** $C_8H_{18}O = CH_3\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Bei Einw. von Methylmagnesiumjodid auf 3-Methyl-hexanon-(5) in Äther (Clarke, *Am. Soc.* 30, 1150). — Eucalyptusölartig riechendes Öl. Kp_{766}: 150—150,5°. Mischbar mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

17. ***2.4-Dimethyl-hexanol-(4), γ-Oxy-γ.ε-dimethyl-hexan, Methyl-äthyl-isobutyl-carbinol*** $C_8H_{18}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylisobutylketon und Äthylmagnesiumbromid in Äther (Clarke, *Am. Soc.* 30, 1147). — Eucalyptusölartig riechende Flüssigkeit. Kp_{766}: 151° (C.); Kp_{750}: 151—153°; D^{15}: 0,830; n_D^{25}: 1,4286 (Bodroux, Taboury, *C. r.* 148, 1676; *Bl.* [4] 5, 813).

18. ***2.5-Dimethyl-hexanol-(1), α-Oxy-β.ε-dimethyl-hexan*** $C_8H_{18}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Entsteht neben $(CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (?), wenn man auf Diisobutyl-Dampf trocknes Chlor einwirken läßt, das Gemisch der hierbei erhaltenen Chloride in Eisessig mit Kaliumacetat auf 200° erhitzt, die entstandenen Acetate durch Kochen mit konz. Kalilauge verseift und das Alkoholgemisch fraktioniert (Carleton-Williams, *B.* 10, 908; *Soc.* 35, 126). — Flüssig. Erstarrt nicht bis —17°. Kp_{755}: 179—180°. D_4^0: 0,841; D_4^{20}: 0,828; D_4^{30}: 0,821; D_4^{100}: 0,767. — Gibt bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und verd. Schwefelsäure eine Säure $C_8H_{16}O_2$.

19. ***2.5-Dimethyl-hexanol-(2), β-Oxy-β.ε-dimethyl-hexan, Dimethyl-isoamyl-carbinol*** $C_8H_{18}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus Aceton und Isoamylmagnesiumbromid (Grignard, *C.* 1901 II, 623). Aus 2-Methyl-hexanon-(5) und Methylmagnesiumjodid (Clarke, *Am. Soc.* 31, 588). — Kp_{760}: 152—154° (C.); Kp_{756}: 150—153° (G.); Kp_{765}: 155° (Konowalow, *C.* 1902 I, 1271). D^0: 0,8203; $D_4^{11,4}$: 0,8115 (G.); D_5^0: 0,8228 (K.). Unlöslich in Wasser (C.). $n_D^{11,4}$: 1,42428 (G.); n_D^{20}: 1,42085 (K.).

1-Chlor-2.5-dimethyl-hexanol-(2), α-Chlor-β-oxy-β.ε-dimethyl-hexan, Methyl-chlormethyl-isoamyl-carbinol $C_8H_{17}OCl = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chloraceton und Isoamylmagnesiumbromid in Äther nach Grignard (Fourneau, *C. r.* 138, 767; Riedel, D. R. P. 169746; *C.* 1906 I, 1584). — Kp_{22}: 96—98° (R.).

1-Brom-2.5-dimethyl-hexanol-(2), Methyl-brommethyl-isoamyl-carbinol $C_8H_{17}OBr = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2Br$. *B.* Bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf das Oxyd, das bei der Umsetzung von $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2Cl$ mit KOH entsteht (Riedel, D. R. P. 169746; *C.* 1906 I, 1584). — Kp_{37}: 130°.

5-Brom-2.5-dimethyl-hexanol-(2), ε-Brom-β-oxy-β.ε-dimethyl-hexan $C_8H_{17}OBr = (CH_3)_2CBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus *α.α.α'.α'*-Tetramethyl-tetramethylenoxyd und HBr in Ligroin (Pogorzelski, *C.* 1899 I, 774). — F: 77—78°. Zerfällt beim Erhitzen in 2.5-Dibrom-2.5-dimethylhexan und *α.α.α'.α'*-Tetramethyl-tetramethylenoxyd.

5-Jod-2.5-dimethyl-hexanol-(2), ε-Jod-β-oxy-β.ε-dimethyl-hexan $C_8H_{17}OI = (CH_3)_2CI\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus *α.α.α'.α'*-Tetramethyl-tetramethylenoxyd und HI (Pogorzelski, *C.* 1899 I, 774). — F: 70—71°. Unbeständig.

20. ***2.5-Dimethyl-hexanol-(3), γ-Oxy-β.ε-dimethylhexan, Isopropyl-isobutyl-carbinol*** $C_8H_{18}O = (CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$, wenn man auf Diisobutyldampf trocknes Chlor einwirken läßt, das Gemisch der hierbei erhaltenen Chloride in Eisessig mit Kaliumacetat auf 200° erhitzt, die entstandenen Acetate durch Kochen mit konz. Kalilauge verseift und die Alkohole durch fraktionierte Destillation trennt (Carleton-Williams, *B.* 10, 908; *Soc.* 35, 126). — Flüssig. Erstarrt nicht bis —17°. Kp_{755}: 160—163°. D^{15}: 0,820; D^{20}: 0,811. — Gibt bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und verd. Schwefelsäure ein Keton $C_8H_{16}O$.

21. ***3-Methoäthyl-pentanol-(2), 2-Methyl-3-äthyl-pentanol-(4)*** $C_8H_{18}O = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_2\cdot CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Reduktion von 3-Methoäthyl-pentanon-(2)

in Äther mittels Natriums in Gegenwart von Wasser (CLARKE, *Am.* **39**, 578). — Flüssig. Kp_{760}: 172°. Mischbar mit Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform.

22. ***3-Methoäthyl-pentanol-(3), 2-Methyl-3-äthyl-pentanol-(3), Diäthyl-isopropyl-carbinol*** $C_8H_{18}O = (CH_3)_2CH\cdot C(OH)(C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht neben Äthylisopropylcarbinol und Äthylisopropylketon bei 5—6-monatigem Stehen eines während der ersten drei Tage mit Eis gekühlten Gemisches aus (1 Mol.) Isobutyrylchlorid und (2 Mol.) $Zn(C_2H_5)_2$ und Behandeln des Produkts mit Eiswasser (GRIGOROWITSCH, PAWLOW, Ж. **23**, 169). — Kp: 159,5—161° bei 750 mm. Spez. Gew.: 0,8463 bei 0°, 0,8295 bei 20°.

23. ***3-Methoäthylol-(3¹)-pentan, 2-Methyl-3-äthyl-pentanol-(2), Dimethyl-[diäthyl-carbin]-carbinol*** $C_8H_{18}O = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 3-Äthyl-pentanon-(2) und Methylmagnesiumjodid in Äther (CLARKE, *Am.* **39**, 574). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp_{760}: 156°. Mischbar mit Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin, Chloroform.

24. ***2.2.4-Trimethyl-pentanol-(4) (?), β-Oxy-β.δ.δ-trimethyl-pentan (?), Isodibutol*** $C_8H_{18}O = (CH_3)_3C\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$ (?). *B.* Man behandelt Diisobutylen mit HI bei 0° und setzt das erhaltene Jodid bei 0° mit Ag_2O um (BUTLEROW, *A.* **189**, 53). — Erstarrt bei —20°. Kp: 146,5—147,5°. Spez. Gew.: 0,8417 bei 0°. — Gibt bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und verd. Schwefelsäure Aceton, Trimethylessigsäure, Essigsäure, eine Säure $C_8H_{16}O_2$ und ein Keton $C_7H_{14}O$.

25. ***Dibutylalkohol*** $C_8H_{18}O$ (nach GUERBET, *A. ch.* [7] **27**, 89 $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$). *B.* Durch Erhitzen von Butylalkohol mit Natriumbutylat (GUERBET, *C. r.* **133**, 1222). — Kp_{756}: 181°. D°: 0,8483. Wird durch CrO_3 zu einer Säure $C_8H_{16}O_2$ und weiter zu CO_2, Valeriansäure, Buttersäure und Essigsäure oxydiert (G., *C. r.* **134**, 468; *A. ch.* [7] **27**, 87).

26. ***Octylalkohol aus Petroleum-octylchlorid*** $C_8H_{18}O = C_8H_{17}\cdot OH$ (wahrscheinlich Gemisch von Hydroxyl-Derivaten isomerer Kohlenwasserstoffe). Vgl. darüber: PELOUZE, CAHOURS, *J.* **1863**, 529; SCHORLEMMER, *A.* **152**, 153.

9. Alkohole $C_9H_{20}O$.

1. ***Nonanol-(1), α-Oxy-nonan, prim.-n-Nonylalkohol*** $C_9H_{20}O = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH_2\cdot OH$. *V.* Wurde in einem Kornfuselöl beobachtet (HILGER, *C.* **1894** I, 981). Im Öl aus den Schalen süßer Pomeranzen (STEPHAN, *J. pr.* [2] **62**, 532). — *B.* Bei der Reduktion von Pelargonaldehyd mit Zinkstaub und Eisessig und nachfolgender Verseifung des erhaltenen Nonylacetats mit konz. Kalilauge (KRAFFT, *B.* **19**, 2221). Durch Reduktion von Pelargonsäureäthylester mit Alkohol und Natrium (BOUVEAULT, BLANC, *Bl.* [3] **31**, 674; D. R. P. 164294; *C.* **1905** II, 1700). Durch Reduktion von Pelargonsäureamid mit Natrium und absolutem Alkohol, neben anderen Produkten (B., B., *C. r.* **138**, 149). Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen einer Lösung von 1,2 g Na in 8 g n-Heptylalkohol und 10 g Äthylalkohol im Rohr auf 230° (GUERBET, *C. r.* **135**, 173). — Citronellolähnlich riechende Flüssigkeit. F: —5° (K.). Kp_{760}: 213,5° (korr.) (K.); Kp: 215° (B., B., *C. r.* **138**, 149); Kp_{25}: 107,5° (K.); Kp_{12}: 98—101° (St.). D_4^0: 0,8415; D_4^{16}: 0,8346; D_4^{20}: 0,8279 (K.); D^{15}: 0,840 (St.). n_D^{15}: 1,43582 (St.). — Gibt bei der Oxydation Pelargonsäure (St.). — Findet Verwendung zur Bereitung von künstlichem Citronenöl (HEINE & Co., D. R. P. 134788; *C.* **1902** II, 1486).

2. ***Nonanol-(2), β-Oxy-nonan, Methyl-n-heptyl-carbinol*** $C_9H_{20}O = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. a) ***Inaktive Form*** $C_9H_{20}O = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion des Methyl-heptyl-ketons mit Natrium in alkoholischer oder wäßrig-ätherischer Lösung (MANNICH, *B.* **35**, 2144; THOMS, M., *B.* **36**, 2548; HOUBEN, *B.* **35**, 3589). Aus Acetaldehyd und n-Heptylmagnesiumbromid (VAN GYSEGEM, *C.* **1907** I, 530; vgl. HENRY, *C.* **1905** I, 1081; *R.* **24**, 193). — Flüssig. Erstarrt in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Äther krystallinisch. F: —35° bis —36° (v. G.). Kp_{10}: 87,5° (M.); Kp: 193° bis 194° (T., M.); Kp_{12}: 90—91°; Kp_{760}: 193—194° (Hou.); Kp_{747}: 197—198° (v. G.). D^{20}: 0,84708 (v. G.). n: 1,43533 (v. G.). — Liefert durch Erhitzen mit 60%iger Schwefelsäure Nonen-(2) (T., M., *B.* **36**, 2550).

Methyläther des Methyl-n-heptyl-carbinols, β-Methoxy-nonan $C_{10}H_{22}O = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_3$. *B.* Aus $CH_3\cdot CHCl\cdot O\cdot CH_3$ und n-Heptylmagnesiumbromid (VAN GYSEGEM, *C.* **1907** I, 530). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{760}: 188—189°. D^{20}: 0,8228. Unlöslich in Wasser.

Äthyläther des Methyl-n-heptyl-carbinols $C_{11}H_{24}O = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_3$. *B.* Aus $CH_3\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$ und n-Heptylmagnesiumbromid (VAN GYSEGHEM, *C.* **1907** I, 530). — Kp_{757}: gegen 200°. D^{20}: 0,8193. n: 1,423.

b) *Linksdrehende Form* $C_9H_{20}O = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *V.* Im algerischen (?) Rautenöl (POWER, LEES, *Soc.* 81, 1592). — Kp_{765}: 198—200°. D^{15}_{15}: 0,8273. α_D: —3° 44′ (im 50 mm-Rohr).

Auch im Nelkenöl findet sich neben anderen Produkten ein Methyl-n-heptyl-carbinol (vgl. MASSON, *C. r.* 149, 631). Über das optische Verhalten dieses Alkohols ist nichts bekannt. Kp: 195—196°. D^0: 0,8399. Liefert bei der Oxydation durch CrO_3 Methyl-n-heptylketon.

3. *Nonanol-(3), γ-Oxy-nonan, Äthyl-n-hexyl-carbinol* $C_9H_{20}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Önanthol und Zinkdiäthyl; man zerlegt das Gemisch nach zweimonatigem Stehen mit Wasser (WAGNER, Ж. 16, 306). Aus Önanthol und Äthylmagnesiumbromid (BAGARD, *Bl.* [4] 1, 359; vgl. HENRY, *C.* **1905** I, 1081; *R.* **24**, 193). Aus Propionaldehyd und n-Hexylmagnesiumjodid (GÉRARD, *C.* **1907** I, 1398). — Flüssig. Erstarrt in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Äther krystallinisch. F: —22° bis —23° (G.). Kp_{750}: 194,5—195° (W.); Kp_{24}: 99,5—101,5° (B.). D^0: 0,839; D^{20}_4: 0,825 (W.); D^{20}: 0,815 (G.). Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol und Äther (G.). n_D: 1,42791 (G.).

4. *Nonanol-(4), δ-Oxy-nonan, Propyl-n-amyl-carbinol* $C_9H_{20}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Aus Butyraldehyd und n-Amylmagnesiumbromid (PICKSTERS, *C.* **1907** I, 1398; vgl. HENRY, *C.* **1905** I, 1081; *R.* **24**, 193). — Flüssig. Kp_{760}: 192—193°. D^{20}: 0,8282. Unlöslich in Wasser. n_D: 1,41971.

5. *Nonanol-(5), ε-Oxy-nonan, Dibutyl-carbinol* $C_9H_{20}O = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_2CH\cdot OH$. *B.* Man setzt Ameisensäureäthylester mit Butylmagnesiumbromid um und destilliert den erhaltenen Ameisensäurenonylester über KOH (MALENGREAU, *C.* **1907** I, 1398). Aus n-Valeraldehyd und Butylmagnesiumbromid (M., *C.* **1907** I, 1398; vgl. HENRY, *C.* **1905** I, 1081; *R.* **24**, 193). — Dickes Öl. Kp_{764}: 193°. D^{20}: 0,823. Unlöslich in Wasser.

6. *2-Methyl-octanol-(1), α-Oxy-β-methyl-octan, β-Methyl-β-n-hexyl-äthylalkohol* $C_9H_{20}O = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion des Methylhexylessigsäureäthylesters mit Natrium und absolutem Alkohol (BOUVEAULT, BLANC, *Bl.* [3] 31, 748). — Flüssig. Kp_{16}: 98—99°. D^0_4: 0,8418.

7. *2-Methyl-octanol-(2), β-Oxy-β-methyl-octan, Dimethyl-n-hexyl-carbinol* $C_9H_{20}O = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus Önanthsäureester und Methylmagnesiumjodid (MASSON, *C. r.* **132**, 483). — Flüssig. Kp: 178°.

Ein mit obigem Alkohol vielleicht identischer Alkohol $C_9H_{20}O$ entsteht neben C_9H_{18} beim Erhitzen von $C_6H_{13}\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH_2\cdot HCl$ mit $AgNO_2$ und Wasser (FREUND, SCHÖNFELD, *B.* **24**. 3359). — Öl. Kp: 183—184°. Spez. Gew.: 0,8211 bei 12°.

8. *2-Methyl-octanol-(4), δ-Oxy-β-methyl-octan, n-Butyl-isobutyl-carbinol* $C_9H_{20}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Isovaleraldehyd und Butylmagnesiumbromid (MALENGREAU, *C.* **1907** I, 1399). — Flüssig. Kp_{766}: 184°. D^{20}: 0,815.

9. *4-Äthyl-heptanol-(4), δ-Oxy-δ-äthyl-heptan, Äthyl-dipropyl-carbinol* $C_9H_{20}O = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 70 Tln. Butyron mit 287 Tln. Äthyljodid und überschüssigem Zink (TSCHEBOTAREW, SAIZEW, *J. pr.* [2] **33**, 198). — Flüssig. Kp: 179,5° (korr.). Spez. Gew.: 0,83492 bei 20°, 0,82827 bei 30°, 0,82503 bei 35° (T., S.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: W. BILTZ, *Ph. Ch.* **29**, 259. Molekulare Verbrennungswärme für flüssiges Äthyldipropylcarbinol bei konstantem Druck: 1401,8 Cal. (SUBOW, *C.* **1903** II, 1415). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch CO_2, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Butyron (T., S.).

10. *4-Äthylol-(4¹)-heptan, Methyl-[dipropyl-carbin]-carbinol* $C_9H_{20}O = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CH_3$.

2.6-Dibrom-4-äthylol-(4′)-heptan $C_9H_{18}OBr_2 = (CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Man sättigt unter Kühlung Diallylisopropylalkohol $(CH_2{:}CH\cdot CH_2)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ mit HBr und erwärmt das Produkt nach einigen Tagen im Rohr allmählich auf 70° (OBERREIT, *B.* **29**, 2003). — Öl. — Beim Kochen mit Zinkstaub (und absolutem Alkohol) entstehen Dipropyläthylmethan und Dimethyl-α-oxäthylpentamethylen (s. Syst. No. 502).

11. *2.4-Dimethyl-heptanol-(4), δ-Oxy-β.δ-dimethyl-heptan, Methyl-propyl-isobutyl-carbinol* $C_9H_{20}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methylpentanon-(4) und Propylmagnesiumbromid (BODROUX, TABOURY, *C. r.* **148**, 1676; *Bl.* [4] **5**, 813). — Flüssig. Kp_{750}: 170—171°. D^{20}: 0,826. n_D^{20}: 1,4318.

12. *2.4-Dimethyl-heptanol-(6), β-Oxy-δ.ζ-dimethyl-heptan* $C_9H_{20}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Isopropylalkohol mit seinem Natrium-Derivat im Rohr auf 195—200° neben Methylisobutylcarbinol (GUERBET, *C. r.* **149**. **130**; *C.* **1909** II, 1537). — Schwach nach Rosen riechende Flüssigkeit. Kp: 194—195° (korr.). D^0: 0,8787.

13. *2.5-Dimethyl-heptanol-(5), γ-Oxy-γ.ζ-dimethyl-heptan, Methyl-äthyl-isoamyl-carbinol* $C_9H_{20}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-äthyl-keton und Isoamylmagnesiumbromid (KONOWALOW, *C.* **1904** I, 1496). — Flüssig. Kp: 175°. D_0^{18}: 0,8286. n_D^{18}: 1,43256.

14. *2.6-Dimethyl-heptanol-(4), δ-Oxy-β.ζ-dimethyl-heptan, Diisobutyl-carbinol* $C_9H_{20}O = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2CH \cdot OH$. *B.* Man setzt Isobutylmagnesiumbromid mit Äthylformiat um und verseift das erhaltene Gemisch von Diisobutylcarbinolformiat und Diisobutylcarbinol (GRIGNARD, *C. r.* **132**, 337). Aus Isovaleraldehyd und Isobutylmagnesiumbromid (G., *C.* **1901** II, 622). Bei der Reduktion von Phoron mittels Wasserstoffs in Gegenwart von Nickel bei 235°, neben Valeron und 2.6-Dimethylheptan (SKITA, *B.* **41**, 2940). Entsteht in guter Ausbeute bei der Reduktion von Phoron in schwach salzsaurer Lösung mittels Wasserstoffs in Gegenwart von kolloidalem Palladium (S., *B.* **42**. 1633). — Flüssig. Kp_{87}: 113—115°; Kp_{750}: 172—174°. D^0 0,8237; D_4^{17}: 0,8155. n_D^{17}: 1,42629 (G.).

15. *2-Methyl-4-äthyl-hexanol-(4), γ-Oxy-ε-methyl-γ-äthyl-hexan, Diäthyl-isobutyl-carbinol* $C_9H_{20}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_2 \cdot CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Aus Isovaleriansäureester und Äthylmagnesiumjodid (MASSON, *C. r.* **132**, 483). — Flüssig. Kp: 172°.

16. *3.3.4-Trimethyl-hexanol-(4), γ-Oxy-γ.δ.δ-trimethyl-hexan, Methyl-äthyl-tert.-amyl-carbinol* $C_9H_{20}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-äthyl-keton und tert.-Amylmagnesiumbromid (KONOWALOW, MILLER, TIMTSCHENKO, *C.* **1906** II, 311). — Flüssig. Kp: 165—166°. D_0^{21}: 0,8323. n_D^{21}: 1,43407.

17. *Nonylalkohol aus Petroleum-Nonylchlorid* $C_9H_{20}O = C_9H_{19} \cdot OH$ (wahrscheinlich Gemisch von Isomeren). Vgl. darüber: PELOUZE, CAHOURS. *J.* **1863**, 529; LEMOINE, *Bl.* [2] **41**, 164.

10. Alkohole $C_{10}H_{22}O$.

1. *Decanol-(1), α-Oxy-decan, prim.-n-Decylalkohol* $C_{10}H_{22}O = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Bei der Reduktion des Caprinaldehyds in siedendem Eisessig mittels Zinkstaubs und nachfolgender Verseifung des entstandenen Decylacetats mittels alkoholischer Kalilauge (KRAFFT, *B.* **16**, 1717). Durch Erhitzen von Caprinsäuremethylester mit Na und absolutem Alkohol (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* **137**, 61; *Bl.* [3] **31**, 674; D.R.P. 164294; *C.* **1905** II, 1700). Aus 1-Chlordecan mit siedender wäßr. Barytlösung (G. SCHULTZ, *B.* **42**, 3611). — Dickflüssiges, stark lichtbrechendes Öl, das beim Abkühlen zu großen, glasglänzenden, rektangulären Tafeln oder auch großblätterig erstarrt. F: +7° (K., *B.* **16**. 1717). Kp_{15}: 119° (K., *B.* **16**, 1717); Kp_{760}: 231° (korr.) (K., *B.* **19**, 2221); Kp_{12}: 120° (B., B.); Kp_{15}: 120°; Kp_{759}: 229° (G., S.). D_4^7: 0,8389; D_4^{20}: 0,8297; $D_4^{98,7}$: 0,7734 (K., *B.* **16**, 1718); $D^{17,4}$: 0,8321 (G. S.). — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ und verd. Schwefelsäure Caprinsäure (G. S.). Liefert bei der Einw. der berechneten Menge Chromsäuregemisch auf dem Wasserbade hauptsächlich Decansäuredecylester $C_{20}H_{40}O_2$ (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **31**, 1311).

n-Decyl-nitrit $C_{10}H_{21}O_2N = C_{10}H_{21} \cdot O \cdot NO$. *B.* Durch Einleiten von überschüssigem Nitrosylchlorid in ein äquimolekulares Gemisch von n-Decylalkohol und trocknem Pyridin unter Eiskühlung (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* **136**, 1564; *Bl.* [3] **29**. 959). — Flüssig. Kp_{12}: 105—106°.

n-Decyl-nitrat $C_{10}H_{21}O_3N = C_{10}H_{21} \cdot O \cdot NO_2$. *B.* Durch tropfenweises Eintragen von 1 Tl. n-Decylalkohol in 3 Tle. absoluter Salpetersäure bei 0—5° (B., W., *C. r.* **136**, 1563; *Bl.* [3] **29**, 957). — Flüssig. Kp_{11}: 127—128°. D_4^0: 0,951.

10-Chlor-decanol-(1) $C_{10}H_{21}OCl = CH_2Cl\cdot[CH_2]_8\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei 4-stdg. Kochen von Decandiol-(1.10) mit der 10-fachen Menge Salzsäure (D: 1,19) (ALBERTI, SMIECISZEWSKI, *M.* 27, 412). — Flüssig. Kp_{20}: 164—165°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Petroläther; fast unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Destillation mit geschmolzenem Natriumhydroxyd Dekamethylenoxyd und Decen-(1)-ol-(10).

2. ***Decanol-(4), δ-Oxy-decan, Propyl-n-hexyl-carbinol*** $C_{10}H_{22}O = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben n-Heptylalkohol durch Zusammenbringen von Önanthol mit Zinkdipropyl und Zerlegen der gebildeten Verbindung nach drei Wochen mit Wasser (WAGNER, Ж. 16, 329). — Dickes Öl. Kp: 210—211°. Spez. Gew.: 0,839 bei 0°, 0,826 bei 20°/0°.

3. ***2-Methyl-nonanol-(1), α-Oxy-β-methyl-nonan*** $C_{10}H_{22}O = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen des Natrium-Derivates des n-Heptylalkohols mit Propylalkohol im Rohr auf 230° (GUERBET, *C. r.* 135, 174). — Flüssig. Kp: 221—223° (korr.). D^0: 0,8457; D^{15}: 0,8333. — Geht beim Schmelzen mit KOH bei 250° in die Säure $CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ über.

4. ***2-Methyl-nonanol-(2), β-Oxy-β-methyl-nonan, Dimethyl-n-heptyl-carbinol*** $C_{10}H_{22}O = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus Methyl-n-heptyl-keton und Methylmagnesiumjodid (HOUBEN, *B.* 35, 3589). — Linaloolartig riechende Flüssigkeit. $Kp_{12,5}$: 96—98°.

5. ***3-Methyl-nonanol-(1), α-Oxy-γ-methyl-nonan*** $C_{10}H_{22}O = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von β-n-Hexylcrotonsäureäthylester mit Natrium und absolutem Alkohol (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* 137, 328; *Bl.* [3] 31, 1208; D. R. P. 164294; *C.* 1905 II, 1700). — Flüssig. Kp_{14}: 111—116°. D_4^0: 0,856.

6. ***3-Äthyl-octanol-(3), γ-Oxy-γ-äthyl-octan, Diäthyl-n-amyl-carbinol*** $C_{10}H_{22}O = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot C(CH_2\cdot CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus n-Capronsäureester und Äthylmagnesiumjodid (MASSON, *C. r.* 132, 483). — Flüssig. Kp: 199°.

7. ***2.6-Dimethyl-octanol-(6), γ-Oxy-γ.η-dimethyl-octan, Linalool-tetrahydrid*** $C_{10}H_{22}O = (CH_3)_2CH\cdot[CH_2]_3\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Neben 2.6-Dimethyloctan aus Linalool oder aus 2.6-Dimethyl-octen-(2)-ol-(6) durch Reduktion mittels Wasserstoffs in Gegenwart von Nickel bei 130—140° (ENKLAAR, *R.* 27, 412). — Flüssig. Kp_{14}: 88—88,5°. D_4^{15}: 0,8360. n_D^{15}: 1,4388.

8. ***2.6-Dimethyl-octanol-(8), α-Oxy-γ.η-dimethyl-octan*** $C_{10}H_{22}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. a) ***Inaktive Form, Geraniol-tetrahydrid*** $C_{10}H_{22}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion des 2.6-Dimethyl-octen-(6)-säure-(8)-äthylesters mit Natrium und absolutem Alkohol (BOUVEAULT, BLANC, *Bl.* [3] 31, 1209; D. R. P. 164294; *C.* 1905 II, 1700). Bei der Reduktion des Geraniols in Äther mittels Wasserstoffs in Gegenwart von Platinschwarz, neben 2.6-Dimethyloctan (WILLSTÄTTER, MAYER, *B.* 41, 1479). — Kp_{18}: 118° (B., B.); $Kp_{7,5}$: 98° (korr.) (W., M.). D_4^0: 0,849 (B., B.), 0,840 (W., M.).

2.3.6.7-Tetrabrom-2.6-dimethyl-octanol-(8) vom Schmelzp. 70—71°, Geranioltetrabromid $C_{10}H_{18}OBr_4 = (CH_3)_2CBr\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CBr(CH_3)\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Geraniol und Brom in Chloroform (v. SODEN, TREFF, *B.* 39, 913). — Nädelchen (aus wenig Äther + Petroläther). F: 70—71°. Leicht löslich in Äther, schwer in Petroläther.

2.3.6.7-Tetrabrom-2.6-dimethyl-octanol-(8) vom Schmelzp. 118—119°, Neroltetrabromid $C_{10}H_{18}OBr_4 = (CH_3)_2CBr\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CBr(CH_3)\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Nerol und Brom in Chloroform (v. SODEN, TREFF, *B.* 39, 911). — Nadeln (aus Essigester oder Petroläther). F: 118—119°. In Äther und Essigester weit schwerer löslich als das Geranioltetrabromid.

b) ***Aktive (?) Form***[1]***, Citronellol-dihydrid*** $C_{10}H_{22}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Leiten von Citronellol und Wasserstoff über fein verteiltes Nickel bei 150—160° (HALLER, MARTINE, *C. r.* 140, 1303). — Kp_{15}: 109—111°.

9. ***4-Propyl-heptanol-(4), δ-Oxy-δ-propyl-heptan, Tripropyl-carbinol*** $C_{10}H_{22}O = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_3C\cdot OH$. *B.* Aus Phosgen in Toluol mittels Propylmagnesium-

[1]) Im Original sind keine Angaben über die Aktivität des benutzten Citronellols enthalten.

bromids, neben Dipropylcarbinol (GRIGNARD, *C. r.* **136**, 816). Aus Dipropylketon und Propylmagnesiumjodid (KONOWALOW, *C.* **1902** I, 1271). — Flüssig. Kp: 190—192° (G.); Kp_{737}: 193—195°; D_0^{21}: 0,8338; n_D^{21}: 1,43557 (K.).

10. ***2-Methyl-5-äthyl-heptanol-(5), γ-Oxy-ζ-methyl-γ-äthyl-heptan, Diäthyl-isoamyl-carbinol*** $C_{10}H_{22}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)_2\cdot OH$. *B.* Man sättigt Isoamylmagnesiumbromid mit Kohlensäure und setzt das Reaktionsprod. mit Äthylmagnesiumbromid um (GRIGNARD, *C. r.* **138**, 153; *Bl.* [3] **31**, 752). — Flüssig. Kp_{15}: 83—86°. D^0: 0,852. $D_4^{19,4}$: 0,844. n_D: 1,44092. — Geht bei mehrstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in 2-Methyl-5-äthyl-hepten-(5) über (G., *Bl.* [3] **31**, 753).

11. ***2.6-Dimethyl-3-methylol-heptan, β-Isoamyl-isoamylalkohol, „Diamylalkohol"*** $C_{10}H_{22}O = (CH_3)_2CH\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl.: NEF, *A.* **318**, 157. *B.* Aus Isovaleraldehyd und Natrium (BORODIN, *J.* **1864**, 338; *B.* **5**, 480). Beim Erhitzen von Isoamylalkohol mit seinem Natrium-Derivat auf 300—330°, neben anderen Produkten (GUERBET, *C. r.* **128**, 512, 1002; *A. ch.* [7] **27**, 73; NEF, *A.* **318**, 171). Bei der Einw. von CO auf Natriumisoamylat bei 180—190°, neben anderen Produkten (BEATTY, *Am.* **30**, 227, 231). Beim Erhitzen von Natriumisoamylat mit Formyläthylanilin, neben anderen Produkten (NEF, *A.* **318**, 152). — Flüssig. Kp_8: 97—99° (BE.); Kp_{14}: 102—103° (NEF); $K_{764,2}$: 203,3° (Bo.); Kp: 211° (korr.) (G.); Kp: 210—212° (BE.). D^0: 0,8569 (Bo.); D^0: 0,8491 (G.). — Läßt sich durch Chromsäure zu der entsprechenden Säure $C_{10}H_{20}O_2$ oxydieren (Bo., *Z.* **1870**, 416).

12. ***2.4.6-Trimethyl-heptanol-(4), δ-Oxy-β.δ.ζ-trimethyl-heptan, Methyldiisobutyl-carbinol*** $C_{10}H_{22}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Methyl-pentanon-(4) und Isobutylmagnesiumbromid (BODROUX, TABOURY, *C. r.* **148**, 1676; *Bl.* [4] **5**, 813). — Flüssig. Kp_{763}: 180—182°. D^{21}: 0,823. n_D^{21}: 1,4334.

13. ***2.6-Dimethyl-4-methylol-heptan, [Diisobutyl-carbin]-carbinol, Diisobutyl-äthylalkohol*** $C_{10}H_{22}O = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2CH\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Diisobutylmalonsäurediäthylester durch Natrium und Alkohol, neben anderen Produkten (BOUVEAULT, BLANC, *Bl.* [3] **31**, 1205). — Kp: 204°. D_4^0: 0,846.

14. ***2.2.5.5-Tetramethyl-hexanol-(3), γ-Oxy-β.β.ε.ε-tetramethyl-hexan, tert.-Butyl-[tert.-butyl-carbin]-carbinol*** $C_{10}H_{22}O = (CH_3)_3C\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Durch Reduktion des Pivaloins $(CH_3)_3C\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$ mit Natrium und absolutem Alkohol (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] **35**, 656). — Krystalle (aus Petroläther). F: 52° bis 53°. Kp: 173—174°. Ist leicht sublimierbar und leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. — Wird durch Chromsäuregemisch bei etwa 100° zu Homopivalon $(CH_3)_3C\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_3$ oxydiert.

15. ***Diamylenhydrat*** $C_{10}H_{22}O$. *B.* Beim Eintragen von Diamylenhydrojodid (s. S. 170) in feuchtes Ag_2O unter Kühlung (KONDAKOW, Ж. **28**, 802; *J. pr.* [2] **54**, 460). — Campherartig riechende Flüssigkeit. Kp: 191—192°. D_0^0: 0,836.

16. ***Decylalkohol aus Petroleum-Decylchlorid*** $C_{10}H_{22}O = C_{10}H_{21}\cdot OH$ (vielleicht Gemisch von Isomeren). Vgl. darüber: LEMOINE, *Bl.* [2] **41**, 166.

11. Alkohole $C_{11}H_{24}O$.

1. ***Undecanol-(1), α-Oxy-undecan, prim.-n-Undecylalkohol*** $C_{11}H_{24}O = CH_3\cdot [CH_2]_9\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion des Undecanals mit Zinkstaub und Eisessig, neben einem Kondensationsprodukt $C_{22}H_{44}O$ (BLAISE, GUÉRIN, *Bl.* [3] **29**, 1207). Aus salzsaurem Undecylamin durch $NaNO_2$ in Alkohol (JEFFREYS, *Am.* **22**, 37). — F: 11° (B., G.), 19° (J.). Kp_{15}: 131° (J.); Kp_{30}: 146° (B., G.). D_4^{23}: 0,8334 (B., G.). n_D^{23}: 1,4392 (B., G.). — Gibt bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und verd. Schwefelsäure Undecansäure (J.).

2. ***Undecanol-(2), β-Oxy-undecan, Methyl-n-nonyl-carbinol*** $C_{11}H_{24}O = CH_3\cdot [CH_2]_8\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. a) ***Inaktive Form*** $C_{11}H_{24}O = CH_3\cdot [CH_2]_8\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion des Methyl-nonyl-ketons mit Natrium in alkoholischer oder wäßrig-ätherischer Lösung (GIESECKE, *Z.* **1870**, 430; MANNICH, *B.* **35**, 2144; THOMS, M., *B.* **36**, 2547; HOUBEN, *B.* **35**, 3590). — Flüssig. Kp: 228—229° (G.); Kp_{14}: 120° (M.); Kp_{10}: 115° (H.). D^{15}: 0,8263 (T., M.); D^{19}: 0,8268 (G.). Unlöslich in Wasser (G.). — Liefert durch Erhitzen mit 60%iger Schwefelsäure Undecen-(2), neben sehr wenig Undecen-(1), sowie den Äther $(C_{11}H_{23})_2O$ des Undecanols-(2) (T., M.).

Äther des Undecanols-(2) $C_{22}H_{46}O = (C_{11}H_{23})_2O$. *B.* Durch Kochen von Undecanol-(2) mit 60%iger Schwefelsäure, neben Undecen-(2) (MANNICH, *B.* 35, 2145; THOMS, M., *B.* 36, 2549). — Schwach gelbliches Öl. Kp_{16}: 198—200°.

b) ***Linksdrehende Form*** $C_{11}H_{24}O = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *V.* Im algerischen (?) Rautenöl (POWER, LEES, *Soc.* 81, 1593). — Kp: 231—233°. α_D: —1° 18' (im 25 mm-Rohr).

3. ***2.8-Dimethyl-nonanol-(5), ε-Oxy-β.ϑ-dimethyl-nonan, Diisoamylcarbinol*** $C_{11}H_{24}O = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2]_2CH\cdot OH$. *B.* Man setzt Ameisensäureester mit Isoamylmagnesiumbromid um und verseift den erhaltenen Ameisensäureester des Diisoamylcarbinols mit alkoh. Kalilauge (GRIGNARD, *C. r.* 132, 337; *C.* 1901 II, 623). — Flüssig. Kp_9: 105°. D^0: 0,840; $D_4^{22,4}$: 0,8305. $n_D^{22,4}$: 1,43801.

12. Alkohole $C_{12}H_{26}O$.

1. ***Dodecanol-(1), α-Oxy-dodecan, prim.-n-Dodecylalkohol*** $C_{12}H_{26}O = CH_3\cdot[CH_2]_{10}\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von Laurinaldehyd $C_{12}H_{24}O$ in siedendem Eisessig mittels Zinkstaubes und nachfolgende Verseifung des entstandenen Dodecylacetats (KRAFFT, *B.* 16, 1718). Durch Reduktion von Laurinsäureäthylester mit Alkohol und Natrium (BOUVEAULT, BLANC, *Bl.* [3] 31, 674; D.R.P. 164294; *C.* 1905 II, 1700). Durch Reduktion von Laurinsäureamid mit Natrium und Amylalkohol (SCHEUBLE, LÖBL, *M.* 25, 348). — Blätter (aus verd. Alkohol). F: 22,6° (SCH., L.), 24° (K.). Kp_{15}: 143,5° (K.); Kp_{20}: 150° (SCH., L.); Kp: 255—259° (B., B.). D_4^{24}: 0,8309 (in flüssigem Zustande); D_4^{0}: 0,8201; D_4^{0}: 0,7781 (K.).

Ein wahrscheinlich mit Dodecanol-(1) identischer Alkohol $C_{12}H_{26}O$ vom Schmelzp. 24—26° kommt als Palmitinsäure- und Stearinsäure-Ester im Öl der Cascara sagrada vor (DOHME, ENGELHARDT, *Am. Soc.* 20, 539).

2. ***Dodecanol-(6), ζ-Oxy-dodecan, n-Amyl-n-hexyl-carbinol*** $C_{12}H_{26}O = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Neben den stereoisomeren α- und β-Dodecandiolen-(6.7) durch Reduktion des Capronoins $CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$ mit Natrium und Alkohol (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* 140, 1700; *Bl.* [3] 35, 644, 648). — Krystalle (aus Petroläther). F: 30°. Kp_9: 119°.

3. [2-***Methyl-undecanol-(2), β-Oxy-β-methyl-undecan, Dimethyl-n-nonyl-carbinol*** $C_{12}H_{26}O = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus Methyl-n-nonyl-keton und Methylmagnesiumjodid (HOUBEN, *B.* 35, 3591). — Öl von rautenartigem Geruch. $Kp_{12,5}$: 117—118°

4. ***2.5.8-Trimethyl-nonanol-(5), ε-Oxy-β.ε.ϑ-trimethyl-nonan, Methyl-diisoamyl-carbinol*** $C_{12}H_{26}O = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2]_2C(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Essigsäuremethylester und Isoamylmagnesiumbromid (GRIGNARD, *C. r.* 132, 338; *C.* 1901 II, 624). — Kp_{16}: 108—109°. D^0: 0,847; $D_4^{12,3}$: 0,8373. $n_D^{12,3}$: 1,44253.

13. Alkohole $C_{13}H_{28}O$.

1. ***Tridecanol-(1), α-Oxy-tridecan, prim.-n-Tridecylalkohol*** $C_{13}H_{28}O = CH_3\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Tridecylaminchlorhydrat, Silbernitrit und verd. Salzsäure (BLAU, *M.* 26, 106). — F: 30,5°. Kp_{15}: 155—156°. D_4^{31}: 0,8223.

2. ***Tridecanol-(7), η-Oxy-tridecan, Di-n-hexyl-carbinol*** $C_{13}H_{28}O = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von Di-n-hexylketon in Äther mit Natrium in Gegenwart von mäßig konzentrierter Natronlauge (KIPPING, *Soc.* 57, 536). — Tafeln. F: 41—42°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Ligroin.

3. ***3-Äthyl-undecanol-(3), γ-Oxy-γ-äthyl-undecan, Diäthyl-n-octyl-carbinol*** $C_{13}H_{28}O = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot C(CH_2\cdot CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus Pelargonsäureester und Äthylmagnesiumjodid (MASSON, *C. r.* 132, 483). — Flüssig. Kp: 250°.

4. ***Pisangcerylalkohol*** $C_{13}H_{28}O$. *B.* Bei der Verseifung des Pisangwachses (GRESHOFF, SACK, *R.* 20, 67). — F: 78°.

14. Alkohole $C_{14}H_{30}O$.

1. ***Tetradecanol-(1), α-Oxy-tetradecan, prim.-n-Tetradecylalkohol*** $C_{14}H_{30}O = CH_3\cdot[CH_2]_{12}\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Myristinaldehyd durch Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig oder mit Natrium in Alkohol (KRAFFT, *B.* 16, 1720; *B.* 23, 2360). Durch Erhitzen von Myristinsäuremethylester mit Natrium und absolutem Alkohol (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* 137, 61; *Bl.* [3] 31, 674; D.R.P. 164294; *C.* 1905 II, 1701). — Krystalle (aus verd.

Alkohol). F: 38° (K.). Kp_{15}: 167° (K., *B.* 16, 1720); Kp_{10}: 160° (B., B.). D_4^{38}: 0,8236 (in flüssigem Zustande); D_4^{50}: 0,8153; D_4^{99}: 0,7813 (K., *B.* 16, 1720). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig in der Kälte Myristinaldehyd (BOUVEAULT, *Bl.* [3] 31, 1311).

Tetradecyl-nitrat $C_{14}H_{29}O_3N = C_{14}H_{29}\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Durch Eintragen von 1 Tl. Tetradecylalkohol in 3 Tle. absoluter Salpetersäure bei 0—5° (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* 136, 1563; *Bl.* [3] 29, 957). — Flüssig. Erstarrt beim Abkühlen durch Eis. Siedet unter 12 mm Druck bei 175—180° mit geringer Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol.

2. ***6-Methylol-tridecan, β-n-Amyl-β-n-heptyl-äthylalkohol*** $C_{14}H_{30}O = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Bei anhaltendem Behandeln des Alkohols $CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH:C(CH_2\cdot OH)\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$ oder des Aldehyds $CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH:C(CHO)\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$ mit Natriumamalgam (PERKIN, *B.* 15, 2811). Beim Behandeln von Diönanthaldehyd $CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH(CHO)\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$ mit Zink und Eisessig (PERKIN, *Soc.* 43, 76). — Flüssig. Erstarrt bei —10° zu einer wachsartigen Masse. Kp: 270—275°. Spez. Gew.: 0,8368 bei 15°, 0,8301 bei 30°.

2. ***Diönanthylalkohol*** $C_{14}H_{30}O$ [nach GUERBET, *A. ch.* [7] 27, 94, $CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$]. *B.* Beim Erhitzen von n-Heptylalkohol mit Natrium (GUERBET, *C. r.* 132, 209). — Flüssig. Kp_{13}: 151,5—152,5°. Kp: 286—289°. D^{15}: 0,8405 (G., *C. r.* 132, 209). — Wird durch CrO_3 zu Diönanthylsäure und weiter zu CO_2, Caprylsäure, Önanthylsäure, Valeriansäure, Buttersäure, Essigsäure oxydiert (G., *C. r.* 134, 469; *A. ch.* [7] 27, 90). Reagiert mit seinem Natrium-Derivat unter Bildung von Tetraönanthylalkohol (G., *A. ch.* [7] 27, 94).

15. Alkohole $C_{15}H_{32}O$.

1. ***Pentadecanol-(1), α-Oxy-pentadecan, prim.-n-Pentadecylalkohol*** $C_{15}H_{32}O = CH_3\cdot[CH_2]_{13}\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von Palmitinsäure-pentadecylester, der bei der Einw. von Jod auf palmitinsaures Silber entsteht, mit alkoholischer Kalilauge (SIMONINI, *M.* 14, 85). Aus salzsaurem Pentadecylamin durch $NaNO_2$ (JEFFREYS, *Am.* 22, 28). — F: 45° bis 46° (S.).

2. ***Pentadecanol-(8), ϑ-Oxy-pentadecan, Dicapryl-carbinol*** $C_{15}H_{32}O = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Aus Caprylon $(C_7H_{15})_2CO$ mit Alkohol (96%) und Natrium (KIPPING, *Soc.* 63, 455). — Wachsartige Tafeln (aus verdünntem Alkohol). F: 49,5° bis 50°.

3. ***2.8-Dimethyl-5-[5¹-metho-propyl]-nonanol-(5), Isobutyl-diisoamyl-carbinol*** $C_{15}H_{32}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C[CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2\cdot OH$. *B.* Man sättigt eine äther. Lösung von Isobutylmagnesiumbromid mit CO_2 und setzt das Reaktionsprod. mit Isoamylmagnesiumbromid um (GRIGNARD, *C. r.* 138, 154; *Bl.* [3] 31, 755). — Flüssig. Kp_{15}: 126° bis 129°. D^0: 0,8498; $D_4^{22,4}$: 0,8416. n_D: 1,44864.

4. ***Alkohol*** $C_{15}H_{32}O$ ***aus Cardol.*** *B.* Aus Cardol (s. Syst. No. 4865) durch Oxydation mit konz. Salpetersäure und Reduktion des entstandenen Gemisches mit Zinn und Eisessig (SPIEGEL, DOBRIN, *C.* 1896 I, 112). — Paraffinähnliche Masse. F: 59°.

16. Alkohole $C_{16}H_{34}O$.

1. ***Hexadecanol-(1), α-Oxy-hexadecan, prim.-n-Hexadecylalkohol, Cetylalkohol, „Äthal"*** $C_{16}H_{34}O = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH_2\cdot OH$. *V.* An Palmitinsäure gebunden im Walrat (CHEVREUL, *A. ch.* [2] 7, 157). — *B.* Bei der Destillation von sebacinsaurem Baryt (SCHORLEMMER, *B.* 3, 616). Bei der Reduktion von Palmitinaldehyd mit Zinkstaub und Eisessig und nachfolgender Verseifung des erhaltenen Cetylacetats mittels alkoholischer Kalilauge (KRAFFT, *B.* 16, 1721). Durch Reduktion von Palmitinsäureamid mit Natrium in Amylalkohol (SCHEUBLE, LÖBL, *M.* 25, 346). — *Darst.* Man kocht 1000 g Walrat mit 200 g Ätzkali und 500 g Alkohol 48 Stunden lang am Rückflußkühler und gießt dann kochend in eine warme $CaCl_2$-Lösung; den Niederschlag wäscht man mit Wasser, trocknet bei 50° und kocht ihn mit Alkohol aus. Die alkoholischen Auszüge werden verdunstet, der rückständige Cetylalkohol wiederholt mit Wasser ausgekocht, in Äther gelöst und mit Tierkohle digeriert; der krystallisierte Cetylalkohol wird wiederholt in Wasser geschmolzen (BERTHELOT, PÉAN, *J.* 1862, 413). Da demselben leicht etwas Octadecylalkohol $C_{18}H_{38}O$ anhaftet, so führt man ihn in das Acetat über und reinigt dieses durch Fraktionieren im Vakuum (K., *B.* 17, 1628). — Blätter (aus Alkohol). F: 48° (FLASCHNER, *Soc.* 95, 683), 49—49,5° (HEINTZ, *J.* 1852, 504), 49,3° (SCHEU., L.), 49,5° (K.). Kp_{15}: 189,5° (K.); $Kp_{9,5}$: 182—184° (SCHEU., L.); Kp_0: 119° (K., WEILANDT, *B.* 29, 1325). $D_4^{49,5}$: 0,8176 (in flüssigem Zustande); D_4^{50}: 0,8105; $D_4^{98,7}$: 0,7837 (K., *B.* 16, 1721); $D_4^{78,7}$: 0,7984 (EIJKMAN, *R.* 12, 168).

Kryoskopisches Verhalten in Benzol: W. BILTZ, *Ph. Ch.* **29**, 252. Ebullioskopisches Verhalten in Benzol: MAMELI, *G.* **33** I, 476. $n_\alpha^{79,7}$: 1,42614; $n_\beta^{79,7}$: 1,43353 (EIJKMAN). Elektrisches Leitungsvermögen: BARTOLI, *G.* **14**, 522. — Zersetzt sich beim Destillieren unter ca. 100 mm Druck merklich (K., *B.* **16**, 1723). Gibt beim Erhitzen mit Kalikalk auf 275—280° Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$ (DUMAS, STASS, *A.* **35**, 139; HEINTZ, *A.* **84** 306; **92**, 299; vgl. auch K., *B.* **17**, 1629). Dieselbe Säure entsteht bei der Oxydation des Cetylalkohols mit CrO_3 in Eisessig (CLAUS, v. DREDEN, *J. pr.* [2] **43**, 149). Salpetersäure erzeugt in der Kälte Cetylnitrat, in der Wärme Pimelin-, Sebacin- und Korksäure (C., v. D., *J. pr.* [2] **43**, 152). Mit Chlor entsteht Cetylchloral $C_{16}H_{30}OCl_{12}$ (s. Syst. No. 87) (C., v. D.). Geschwindigkeit der Veresterung mit Essigsäure: WILLSTÄTTER, HOCHEDER, *A.* **354**, 250; MICHAEL, WOLGAST, *B.* **42**, 3168, mit Trichloressigsäure: M., W., *B.* **42**, 3163.

Äthyl-cetyl-äther $C_{18}H_{38}O = C_{16}H_{33}\cdot O\cdot C_2H_5$. Blätter. F: 20° (BECKER, *A.* **102**, 220).

Akt. Amyl-cetyl-äther $C_{21}H_{44}O = C_{16}H_{33}\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. F: 14°. Kp: gegen 350°. D_4^{20}: 0,805. n_D^{20}: 1,4422. $[\alpha]_D^{20}$: 0,31° (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] **15**, 305).

Isoamyl-cetyl-äther $C_{21}H_{44}O = C_{16}H_{33}\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Blättchen. F: 30° (BECKER, *A.* **102**, 220).

Dicetyläther $C_{32}H_{66}O = (C_{16}H_{33})_2O$. *B.* Aus Cetyljodid und Natriumcetylat bei 110° (FRIDAU, *A.* **83**, 22). Aus Cetylalkohol bei 200° durch $SnSO_4$ (ODDO, *G.* **31** I, 340). — Blätter (aus Alkohol). F: 55° (FR.), 57—58° (O.). — Zerfällt beim Erhitzen auf 270° in Hexadecan und Palmitinaldehyd (O.).

Monocetylester der Schwefelsäure, Cetylschwefelsäure $C_{16}H_{34}O_4S = C_{16}H_{33}\cdot O\cdot SO_3H$. *B.* Aus Cetylalkohol und Vitriolöl (DUMAS, PELIGOT, *A.* **19**, 293). — *Darst.:* KÖHLER, *J.* **1856**, 579; HEINTZ, *J.* **1857**, 445; v. COCHENHAUSEN, *Dinglers polytechnisches Journal* **303**, 284). — $K\cdot C_{16}H_{33}O_4S$. Blättchen (D., P.; K.). — $Ba(C_{16}H_{33}O_4S)_2$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Unlöslich in Aceton (v. C.).

Cetylester der Salpetersäure $C_{16}H_{33}O_3N = C_{16}H_{33}\cdot O\cdot NO_2$. Ölige Flüssigkeit; erstarrt bei 10—12°; spez. Gew.: 0,91 (CHAMPION, *J.* **1871**, 469).

Monocetylester der Phosphorsäure, Cetylphosphorsäure $C_{16}H_{35}O_4P = C_{16}H_{33}O\cdot PO(OH)_2$. *B.* Durch 24-stdg. Kochen einer Lösung von 25 Tln. Cetylalkohol in 100 Tln. absol. Äther mit 15 Tln. Phosphorsäureanhydrid (BIEHRINGER, *B.* **38**, 3976). — Hygroskopisches Krystallpulver (aus Äther), erweicht bei 60°, schmilzt bei 74°; leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Ligroin.

Cetylester der Metaborsäure $C_{16}H_{33}O_2B = C_{16}H_{33}\cdot O\cdot BO$. Schmilzt bei 58° (SCHIFF, *A. Spl.* **5**, 198).

Hexadecanthiol-(1), Cetylmercaptan $C_{16}H_{34}S = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH_2\cdot SH$. *B.* Aus Cetylchlorid mittels einer heißen alkoh. Lösung von KSH (FRIDAU, *A.* **83**, 18). — Krystalle. F: 50,5°.

Dicetylsulfid $C_{32}H_{66}S = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH_3$. *B.* Aus Cetylchlorid mittels einer heißen Lösung von K_2S (FRIDAU, *A.* **83**, 16). — Blättchen. F: 57,5°.

2. *2.6.7.11-Tetramethyl-dodecanol-(6)* $C_{16}H_{34}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$.

7-Jod-2.6.7.11-tetramethyl-dodecanol-(6) $C_{16}H_{33}OI = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CI(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von gasförmiger Jodwasserstoffsäure auf $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (CLARKE, *Am. Soc.* **31**, 112). — Farbloses, sehr unbeständiges, nicht unzersetzt destillierbares Öl. Löslich in Chloroform, etwas löslich in Äther, unlöslich in Alkohol.

3. *2.8-Dimethyl-5-[5³-metho-butyl]-nonanol-(5), Triisoamyl-carbinol* $C_{16}H_{34}O = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2]_3C\cdot OH$. *B.* Aus 1 Mol. Phosgen in Toluol und 3 Mol. Isoamylmagnesiumbromid, neben Diisoamylcarbinol (GRIGNARD, *C. r.* **136**, 817). — Zähe Flüssigkeit. Kp_{10}: 140°.

4. *Dicaprylalkohol* $C_{16}H_{34}O$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen einer Lösung von 33 g Na in 420 g Octanol-(2) auf 200° bis 250°, neben Tricaprylalkohol (GUERBET, *C. r.* **132**, 686). — Öl. Kp_{17}: 173°. D^0: 0,8473. D^{15}: 0,8387.

17. Heptadecanol-(9), ι-Oxy-heptadecan, Di-n-octyl-carbinol $C_{17}H_{36}O = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Aus Nonylon $(C_8H_{17})_2CO$ mit Alkohol und Natrium (KIPPING, *Soc.* **63**, 457). — Glänzende, wachsartige Tafeln (aus verdünntem Alkohol). F: 60,5—61°.

18. Alkohole $C_{18}H_{38}O$.

1. ***Octadecanol-(1), a-Oxy-octadecan, prim.-n-Octadecylalkohol*** $C_{18}H_{38}O = CH_3\cdot[CH_2]_{16}\cdot CH_2\cdot OH$. *V.* An Fettsäuren gebunden im Walrat (KRAFFT, *B.* 17, 1628; vgl. HEINTZ, *A.* 92, 299). In den Bürzeldrüsen der Gänse (RÖHMANN, *B. Ph. P.* 5, 114). — *B.* Durch Reduktion des Stearinaldehyds mit Zinkstaub und Eisessig und nachfolgende Verseifung des erhaltenen Octadecylacetats mittels alkoholischer Kalilauge (K., *B.* 16, 1722). Durch Reduktion von Stearinsäureamid mit Na und Amylalkohol (SCHEUBLE, LÖBL, *M.* 25, 348). Bei der Reduktion von Oleinalkohol $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_7\cdot CH_2\cdot OH$ in Äther mittels Wasserstoffs in Gegenwart von Platinschwarz (WILLSTÄTTER, MAYER, *B.* 41, 1478). — *Darst.* Man führt rohen, octadecylalkohol-haltigen Cetylalkohol durch Sättigen der Eisessiglösung mit Salzsäure unter Erwärmen in die Essigsäureester über, trennt das Octadecylacetat von dem Hexadecylacetat durch fraktionierte Destillation im Vakuum und verseift das erstere mit alkoh. Kalilauge (K., *B.* 17, 1628). — Blätter (aus Alkohol). F: 59°. Kp: 210,5° bei 15 mm. Zersetzt sich bei der Destillation unter einem Druck von 100 mm. Spez. Gew. im flüssigen Zustande und gegen Wasser von 4°: 0,8124 bei 59°, 0,8048 bei 70°, 0,7849 bei 99,1° (K., *B.* 16, 1723).

2. ***2-Methyl-heptadecanol-(2), β-Oxy-β-methyl-heptadecan, Dimethyl-pentadecyl-carbinol*** $C_{18}H_{38}O = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot[CH_2]_{13}\cdot CH_3$. *B.* Aus 258 g Zinkdimethyl und 258 g Palmitylchlorid unter Kühlung (IPATJEW, GRAWE, *C.* 1901 II, 1201). — Krystalle. F: 34,5—35°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol. — Gibt mit Brom bei 60° eine Verbindung $C_{18}H_{36}Br_2$.

19. Alkohol $C_{19}H_{40}O$ (?) aus Japantalg.

V. Im Unverseifbaren des Japantalges, neben anderen Produkten (MATTHES, HEINTZ, *Ar.* 247, 656). — Blättchen (aus Petroläther). F: 65°.

20. Alkohole $C_{20}H_{42}O$.

1. ***Eikosanol-(1), a-Oxy-eikosan, Eikosylalkohol, Arachinalkohol*** $C_{20}H_{42}O = CH_3\cdot[CH_2]_{18}\cdot CH_2\cdot OH$. *V.* Im Fett der Ovarial-Dermoidcysten (AMESEDER, *H.* 52, 121; vgl. LUDWIG, *H.* 23, 38). — *B.* Durch Reduktion von Arachinsäuremethylester mit Na und absol. Alkohol (HALLER, *C. r.* 144, 597). — Weiße wachsartige Masse. F: 71° (H.), 70° (A.). Kp_3: ca. 220° (A.). In der Kälte schwer löslich in den organischen Lösungsmitteln, löslich in siedendem Benzol, Petroläther (H.). — Bei der Oxydation entsteht Arachinsäure (A.).

2. ***Dihydrophytol*** $C_{20}H_{42}O$. *B.* Bei der Reduktion des Phytols in Äther mittels Wasserstoffs in Gegenwart von Platinschwarz (WILLSTÄTTER, MAYER, *B.* 41, 1479). — Öl. $Kp_{9,5}$: 201,5—202°. D_4^0: 0,849.

3. ***Medicagol*** $C_{20}H_{42}O$. *V.* In den Blättern von Medicago sativa (ÉTARD, *B.* 25 Ref., 286). — Mikroskopische Krystalle (aus Essigäther). F: 80°. Kp: 395°.

21. Triönanthylalkohol $C_{21}H_{44}O$

[nach GUERBET, *A. ch.* [7] 27, 104: $(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C(CH_2\cdot CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$]. — *B.* Beim Erhitzen von n-Heptylalkohol mit Natrium (GUERBET, *C. r.* 132, 209). — Flüssig. Kp_{12}: 202—206°. D^{15}: 0,8447.

22. Alkohole $C_{22}H_{46}O$.

1. ***Dokosanol-(1), a-Oxy-dokosan, Dokosylalkohol*** $C_{22}H_{46}O = CH_3\cdot[CH_2]_{20}\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei der Reduktion von Erucylalkohol $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH_2\cdot OH$ in Äther mittels Wasserstoffs in Gegenwart von Platinschwarz (WILLSTÄTTER, MAYER, *B.* 41, 1478). — F: 71—71,5°.

13.14-Dibrom-dokosanol-(1), Erucylalkohol-dibromid $C_{22}H_{44}OBr_2 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH_2\cdot OH$. F: 45—45,5° (WILLSTÄTTER, MAYER, *B.* 41, 1478).

2. ***Alkohol*** $C_{22}H_{46}O = C_{21}H_{43}\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei der Reduktion des Undecanals durch Zinkstaub und Eisessig, neben Undecanol (BLAISE, GUÉRIN, *Bl.* [3] 29, 1207). — Krystalle (aus Petroläther).

23. Trikosanol-(12), Diundecyl-carbinol

$C_{23}H_{48}O = CH_3\cdot[CH_2]_{10}\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{10}\cdot CH_3$. *B.* Aus Lauron $CH_3\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH_3$ in Äther mit Natrium in Gegenwart von Sodalösung (KIPPING, *Soc.* 57, 983). — Tafeln (aus Äther). F: 75—76°.

24. Alkohole $C_{24}H_{50}O$.

1. *Tricaprylalkohol* $C_{24}H_{50}O$ (vielleicht $CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CH[CH(OH)\cdot CH_3]\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$). *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen einer Lösung von 33 g Na in 420 g Octanol-(2) auf 200—250°, neben Dicaprylalkohol (GUERBET, *C. r.* **132**, 686). Durch Erhitzen von Octanol-(2) mit festem Ätzkali, neben Dicaprylalkohol und kleinen Mengen Tetracaprylalkohol (MARKOWNIKOW, SUBOW, *B.* **34**, 3247). — Öl. Kp_{20}: 241—242°. Kp_{760}: oberhalb 330°. $D<1$. Leicht löslich (M., S.).

2. *Carnaubylalkohol* $C_{24}H_{50}O$. *V.* An Säuren gebunden im Wollfett (DARMSTÄDTER, LIFSCHÜTZ, *B.* **29**, 2898; **31**, 99). — Krystalle aus Alkohol von 80%. F: 68—69°. Scheidet sich aus verdünntem Alkohol wasserhaltig in Blättchen aus. — Bei der Oxydation mit CrO_3 und Eisessig entsteht Carnaubasäure.

25. Cerylalkohol.

Zusammensetzung wahrscheinlich $C_{26}H_{54}O$, vgl. HENRIQUES, *B.* **30**, 1415. — *V.* An Cerotinsäure gebunden im chinesischen Wachse (BRODIE, *A.* **67**, 201). An Säuren gebunden im Wollschweiße der Schafe (BUISINE, *Bl.* [2] **42**, 201; DARMSTÄDTER, LIFSCHÜTZ, *B.* **29**, 2898; **31**, 99, 102). Der Überzug der reifen Samenkapsel des Mohns (Opiumwachs) besteht aus palmitinsaurem Cerylester (schmilzt bei 79°), cerotinsaurem Cerylester und einem dritten Körper (HESSE, *B.* **3**, 637). Als Acetat in den Blüten von Tagetes glandulifera (Argentinien) (HESSE, *A.* **276**, 87). Im Wachse des Flachses (CROSS, BEVAN, *Soc.* **57**, 196; HOFFMEISTER, *B.* **36**, 1053). In geringer Menge im Unverseifbaren des Japantalges, neben anderen Produkten (MATTHES, HEINTZ, *Ar.* **247**, 654). Im Stamme von Derris uliginosa (POWER, *C.* **1903** I, 655). — *Darst.* Chinesisches Wachs wird mit alkoholischem Kali verseift, die Seife mit $BaCl_2$ gefällt und der Cerylalkohol aus dem Niederschlage mit Weingeist ausgezogen. — Krystalle. F: 79°. Beim Erhitzen mit Natronkalk entsteht Cerotinsäure (BR., *A.* **67**, 202).

Cerylschwefelsäure $C_{26}H_{54}O_4S = C_{26}H_{53}O\cdot SO_3H$. *Darst.*: v. COCHENHAUSEN, *Dinglers polytechnisches Journal* **303**, 284. — $Na\cdot C_{26}H_{53}O_4S$. Feine Nadeln aus verdünntem Alkohol, löslich in Aceton.

Ceryl-nitrat $C_{26}H_{53}O_3N = C_{26}H_{53}\cdot O\cdot NO_2$. F: 76° (CHAMPION, *C. r.* **78**, 1151).

26. Alkohole $C_{27}H_{56}O$.

1. *Heptakosanol-(14)* $C_{27}H_{56}O = CH_3\cdot[CH_2]_{12}\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{12}\cdot CH_3$. *B.* Aus Myriston $CH_3\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO\cdot[CH_2]_{12}\cdot CH_3$ mit Alkohol und Natrium (KIPPING, *Soc.* **63**, 459). — F: 80,5—81,5°.

2. *Alkohol* $C_{27}H_{56}O$ *aus dem Wachse von Ficus gummiflua.* Krystalle. F: 62° (KESSEL, *B.* **11**, 2113).

3. *Alkohol* $C_{27}H_{56}O$ *aus Wollfett.* *V.* An Säuren gebunden im Wollfett (DARMSTÄDTER, LIFSCHÜTZ, *B.* **29**, 2895). — Blättchen mit 6 Mol. Wasser (aus Aceton). F: 69° bis 70°. Leicht löslich in Äther, $CHCl_3$, CS_2 und in warmem Alkohol und Aceton.

4. *Alkohol* $C_{27}H_{56}O$ *aus Carnaubawachs.* Krystalle. F: 76° (STÜRCKE, *A.* **223**, 293). — Liefert beim Erhitzen mit Natronkalk eine bei 78,4° schmelzende Säure.

5. *Hippokoprosterin* $C_{27}H_{56}O$ (?) s. Syst. No. 4729c.

27. Tetraönanthylalkohol

$C_{28}H_{58}O$ [nach GUERBET, *A. ch.* [7] **27**, 94, $CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_2\cdot CH_2\cdot OH)(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$]. — *B.* Durch Erhitzen von 30 g Diönanthylalkohol (s. S. 429) mit 1 g Na während 18 Stunden auf 230—250° (GUERBET, *A. ch.* [7] **27**, 94). — Flüssig. Kp_{12}: 295—300°. D^0: 0,8514. D^{15}: 0,8418.

28. Myricylalkohol, Melissylalkohol

$C_{30}H_{62}O$. Zur Zusammensetzung vgl. MARIE, *A. ch.* [7] **7**, 145. — *V.* Palmitinsäuremyricylester ist der in Alkohol unlösliche Anteil des Bienenwachses (BRODIE, *A.* **71**, 147). Frei und an Säure gebunden im Carnaubawachs (MASKELYNE, *Z.* **1869**, 300), neben wenig Cerylalkohol (PIEVERLING, *A.* **183**, 344) und anderen Körpern (STÜRCKE, *A.* **223**, 283). Im Gummilack (GASCARD, *J.* **1893**, 656; *Bl.* [3] **11**, 185). Im Unverseifbaren des Lorbeerfettes, neben anderen Produkten (MATTHES, SANDER, *Ar.* **246**, 168). Im Unverseifbaren des Rainfarnblütenfettes, neben anderen Produkten (MATTHES, SERGER, *Ar.* **247**, 429). Im Unverseifbaren des Japantalges zu etwa 8%, neben anderen Produkten (MATTHES, HEINTZ, *Ar.* **247**, 653). Im unverseifbaren Anteile des fetten Petersilienöles (MATTHES, HEINTZ, *C.* **1909** II, 1137). — Nadeln (aus

Äther); Blättchen (aus Alkohol, Benzol oder Petroläther). F: 88° (GASCARD; MATTHES, SANDER). Leicht löslich in Äther und Benzol, fast unlöslich in kaltem Alkohol und Petroläther, löslich in den heißen Flüssigkeiten (MATTHES, SANDER). — Beim Erhitzen mit Natronkalk oder Kalikalk entsteht Melissinsäure $C_{30}H_{60}O_2$ unter Entwicklung von Wasserstoff (vgl. dazu HELL, *A.* **223**, 269; STÜRCKE, *A.* **223**, 295; SCHWALB, *A.* **235**, 124).

Myricyl-nitrat $C_{30}H_{61}O_3N = C_{30}H_{61}\cdot O\cdot NO_2$. F: 61° (CHAMPION, *C. r.* **78**, 1151).

Myricylmercaptan $C_{30}H_{62}S = C_{30}H_{61}\cdot SH$. Amorphes, gelbliches Pulver. F: 94,5° (PIEVERLING, *A.* **183**, 349).

29. Hentriakontanol-(16) $C_{31}H_{64}O = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von Natrium in eine siedende alkoholische Lösung von Palmiton (KIPPING, *Soc.* **57**, 986). — Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). F: 84—85°.

30. Psyllostearylalkohol $C_{33}H_{68}O = C_{33}H_{67}\cdot OH$. *B.* Bei der Verseifung des Psyllawachses mit HBr (oder weniger gut mit alkoh. Kalilauge) (SUNDWIK, *H.* **32**, 355; **54**, 256). Bei der Verseifung des Wachses der Hummeln mit alkoh. Kalilauge (S., *H.* **53**, 365). — Krystalle (aus Aceton). F: 69—69,5° (unkorr.) Sehr leicht löslich in heißem Aceton, sonst schwer löslich (S., *H.* **53**, 366).

31. Tarchonylalkohol $C_{50}H_{102}O$(?). *V.* In den Blättern von Tarchonanthus camphoratus (Kap der guten Hoffnung) (CANZONERI, SPICA, *G.* **12**, 227). — *Darst.* Man kocht die getrockneten Blätter mit Alkohol aus und reinigt die ausgeschiedene Masse durch Waschen mit Äther und Umkrystallisieren aus Alkohol. — Schuppen. F: 82°. Unlöslich in Wasser und Äther, wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heißem. Wird von Vitriolöl, konz. Chlorwasserstoffsäure oder schmelzendem Kali nicht angegriffen. Liefert mit PCl_5 ein bei 68—70° schmelzendes Chlorid, das aus Alkohol in glänzenden, kleinen Platten krystallisiert.

2. Alkohole $C_nH_{2n}O$.

(Alkenole.)

1. Äthenol, Oxy-äthylen, Vinylalkohol $C_2H_4O = CH_2:CH\cdot OH$. Kann als desmotrope Form des Acetaldehyds $CH_3\cdot CHO$ betrachtet werden. Angaben über freien Vinylalkohol s. daher [vgl. Leitsätze § 39 (S. 35—37)] im Anschluß an Acetaldehyd, Syst. No. 77.

Äthyl-vinyl-äther $C_4H_8O = CH_2:CH\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chloracetal und Natrium bei 130—140° (WISLICENUS, *A.* **192**, 106). Durch Erhitzen von Bromacetal mit Mg-Pulver auf 100—110° (FREUNDLER, LEDRU, *C. r.* **140**, 795; *Bl.* [4] **1**, 72). Bei längerem Kochen von Acetal mit P_2O_5 in Gegenwart von Chinolin (CLAISEN, *B.* **31**, 1021). Bei der Einw. von Natriumäthylat auf $CH_2I\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$ (HENRY, *Bl.* [2] **44**, 458). — Kp: 35,5° (korr.). Spez. Gew.: 0,7625 bei 14,5°/17,5° (W.). In Wasser wenig löslich. — Verbindet sich heftig mit Chlor zu $CH_2Cl\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$. Ebenso wirkt Brom, während Jod, selbst in sehr geringer Menge angewandt, wesentlich polymere Verbindungen erzeugt (W.). Verdünnte Schwefelsäure spaltet lebhaft in Acetaldehyd und Alkohol (W.).

Divinyläther $C_4H_6O = (CH_2:CH)_2O$. *B.* Aus Divinylsulfid und (bei 100° getrocknetem) Silberoxyd (SEMMLER, *A.* **241**, 114). — Flüssig. Kp: 39°.

Beim Eindampfen der wäßrigen Lösung des Methylhydroxyds des Dimethylaminoäthanolvinyläthers scheiden sich, unter Entwicklung von Trimethylamin und Acetylen, braune Flocken ab, die polymere Divinyläther sein dürften, da sie sich leicht in Acetylen und Wasser spalten (KNORR, MATTHES, *B.* **32**, 740).

Als Divinyläther wird von NEF (*A.* **298**, 327) eine in käuflichem Äther enthaltene Beimengung aufgefaßt (s. darüber Vinylalkohol, Syst. No. 77).

Äthyl-α-chlorvinyl-äther $C_4H_7OCl = CH_2:CCl\cdot O\cdot C_2H_5$ s. bei Keten $CH_2:CO$, Syst. No. 90.

Äthyl-β-chlorvinyl-äther, β-Chlor-α-äthoxy-äthylen $C_4H_7OCl = CHCl:CH\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln der Verbindung $C_6H_{12}O_2Cl_2$ (erhalten durch Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus $K_2Cr_2O_7$ und Alkohol) mit Zinkkupfer und Wasser (GODEFROY, *J.* **1886**, 1173). — Flüssig. Kp: 123°. Spez. Gew.: 1,0361 bei 19°. — Wird von kochender Salpetersäure zu Essigsäure und Chloressigsäure oxydiert. Wandelt sich an feuchter Luft allmäh-

lich in eine glasartige Masse $(C_4H_7OCl)_3 + H_2O$ um. Reduziert ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung.

Äthyl-α.β-dichlorvinyl-äther $C_4H_6OCl_2 = CHCl:CCl\cdot O\cdot C_2H_5$ s. bei Keten $CH_2:CO$, Syst. No. 90.

Methyl-β.β-dichlorvinyl-äther $C_3H_4OCl_2 = CCl_2:CH\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei längerem Kochen von Trichloräthylen mit Natriummethylat (DENARO, *G.* **14**, 117). — Flüssig. Kp: 100° bis 110°. Spez. Gew.: 1,2934 bei 0°, 1,1574 bei 100°. — Zersetzt sich an der Luft. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Methylalkohol und Dichloracetaldehyd.

Äthyl-β.β-dichlorvinyl-äther, **β.β-Dichlor-α-äthoxy-äthylen** $C_4H_6OCl_2 = CCl_2:CH\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus $CHCl_2\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$ durch längeres Kochen für sich (ODDO, MAMELI, *G.* **33** II, 383) oder mit Kalilösung (von 50%) (GODEFROY, *J.* **1886**, 1174; vgl. dazu ODDO, MAMELI, *G.* **33** II, 411; NEHER, FOSTER, *Am. Soc.* **31**, 413). Aus 1.1-Dichlor-2-fluor-äthylen durch Erhitzen mit Na-Äthylat im Rohr auf 130° (SWARTS, *C.* **1903** I, 13). — *Darst.* Durch Einw. von 135 g Zn auf eine Lösung von 135 g $CCl_3\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$ in 188 g absol. Alkohol im Kohlensäurestrom bei 30—40° (N., F., *Am. Soc.* **31**, 415). Durch Einw. von $Na\cdot O\cdot C_2H_5$ in Alkohol auf Trichlor-äthylen (IMBERT, Kons. f. elektrochem. Ind., Franz. Patent 375167; zitiert nach MEYER-JACOBSON, Lehrb. d. organ. Chem., 2. Aufl., Bd. I, Tl. II [Leipzig 1913], S. 208). — $Kp_{765,3}$: 144,2° (korr.) (N., F.). D_4^{20}: 1,2061; D_4^{20}: 1,2096 (N., F.); D^{15}: 1,221 (O., M.). — Nimmt aus der Luft leicht Sauerstoff auf (N., F.). Beim Durchleiten von Sauerstoff entstehen Äthoxychloracetylchlorid, $COCl_2$ und Ameisensäureäthylester (F., *Am. Soc.* **31**, 597). Beim Erhitzen mit H_2SO_4 auf 130—140° entstehen Dichloracetaldehyd und Äthylen (O., M.). Durch Einfließen von Wasser in erwärmten Äthyl-dichlorvinyläther entsteht Chloressigsäure-äthylester (IMB., Kons., D. R. P. 209268; *C.* **1909** I, 1785).

Dimerer Äthyl-β.β-dichlorvinyl-äther $(C_4H_6OCl_2)_2$. (Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (ODDO, MAMELI, *G.* **33** II, 385). — *B.* Neben dem Äthyl-β.β-dichlorvinyl-äther aus $CHCl_2\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$ bei längerem Kochen (O., M., *G.* **33** II, 385). — Kp_{30}: 187—192°. — Entfärbt $KMnO_4$-Lösung und Bromwasser, reduziert ammoniakalische $AgNO_3$-Lösung beim Kochen. Liefert mit konz. Schwefelsäure Dichloracetaldehydhydrat.

Methyl-α.β.β-trichlorvinyl-äther $C_3H_3OCl_3 = CCl_2:CCl\cdot O\cdot CH_3$ s. bei Keten $CH_2:CO$, Syst. No. 90.

Äthyl-α.β.β-trichlorvinyl-äther $C_4H_5OCl_3 = CCl_2:CCl\cdot O\cdot C_2H_5$ s. bei Keten $CH_2:CO$, Syst. No. 90.

Hexachlor-divinyläther, Perchlor-divinyläther $C_4OCl_6 = (CCl_2:CCl)_2O$ s. bei Keten $CH_2:CO$, Syst. No. 90.

Äthyl-β.β-dibromvinyl-äther $C_4H_6OBr_2 = CBr_2:CH\cdot O\cdot C_2H_5$. (Zur Konstitution vgl. NEF, *A.* **298**, 337.) — *B.* Beim Eintröpfeln (innerhalb 5—7 Stunden) von 75 g Acetylendibromid in eine Lösung von 65 g KOH in 180 ccm Alkohol (von 96%) (SSABANEJEW, Ж. **17**, 173). Neben Bromessigester und Aldehydharz beim 8-stdg. Erhitzen auf 70—95° von Tetrabromäthylen (53 g) mit Natriumäthylat (14 g Na in 200 ccm Alkohol) (NEF, *A.* **298**, 334). — Kp_{747}: 170—172° (korr.) (S.); Kp_{30}: 75—76° (N.). Unlöslich in Wasser. — Liefert mit Brom ein krystallisiertes Additionsprodukt (S.). Wird durch Salpetersäure glatt zu Dibromessigester oxydiert, von alkoholischem Kali in Bromessigester übergeführt (N.).

Äthyl-vinyl-sulfid $C_4H_8S = CH_2:CH\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt Äthylmercaptannatrium mit Vinylbromid in alkoh. Lösung (Druckflasche) 2 Std. lang im Wasserbade (STRÖMHOLM, *B.* **33**, 840). — Wasserhelle Flüssigkeit. Kp: 90,5—91,5°. D^{14}: 0,887.

Divinylsulfid $C_4H_6S = (CH_2:CH)_2S$. *V.* In Allium ursinum L. (SEMMLER, *A.* **241**, 92). — *Darst.* Man destilliert die Pflanze mit Wasser und läßt das erhaltene (entwässerte) Öl tagelang mit Kaliumstücken stehen. Dann wird filtriert, das Filtrat wieder mit Kalium behandelt und das abgegossene Öl schließlich fraktioniert. — Ätherisch riechendes Öl. Kp: 101°. Spez. Gew.: 0,9125. Mit Alkohol und Äther mischbar. Wenig löslich in Wasser. — Wird von Vitriolöl zerstört. Konzentrierte Salpetersäure wirkt heftig ein, bis zur Entzündung. Wird von Alkalien und Natrium nicht angegriffen. Nimmt direkt Brom auf. Mit trocknem Silberoxyd entsteht Divinyläther $(C_2H_3)_2O$; feuchtes Silberoxyd erzeugt Acetaldehyd (und Essigsäure). Bei der Oxydation durch HNO_3 entstehen CO_2, H_2SO_4 und Oxalsäure.

Verbindung $C_4H_6Br_4S$ [vielleicht $(CHBr_2\cdot CH_2)_2SBr_2$]. *B.* Aus Divinylsulfid und Brom (S., *A.* **241**, 144). — Dickflüssig. Siedet unter teilweiser Zers. gegen 195°.

Verbindung $C_4H_6S + 2AgNO_3$. *B.* Aus Divinylsulfid und $AgNO_3$ in Alkohol (S., *A.* **241**, 142). — Weißer Niederschlag. F: ca. 87°.

Verbindung $C_8H_{12}Cl_4S_2Hg_3 = 2C_2H_3Cl + HgCl_2 + HgS + (C_2H_3)_2S$. *B.* Man vermischt die alkoholischen Lösungen von Divinylsulfid und $HgCl_2$ und fällt durch viel Wasser. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, dann mit Alkohol ausgekocht und die alkoholische Lösung durch Wasser gefällt (S., *A.* **241**, 123). — Prismen. F: 91°. Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol. Kalilauge scheidet HgO ab.

Verbindung $C_{12}H_{18}Cl_4S_2Pt_2 = 4C_2H_3Cl + PtCl_4 + (C_2H_3)_2S + PtS_2$. *B.* Aus Divinylsulfid und $PtCl_4$ in Alkohol (S., *A.* **241**, 135). — Gelber, pulveriger Niederschlag. F: 93°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. Liefert mit $(NH_4)_2S$ den dunkelbraunen Körper $[(C_2H_3)_2S + PtS_2]$.

2. Alkohole C_3H_6O.

1. ***Propen-(1)-ol-(1), α-Oxy-propylen, Propenylalkohol*** $C_3H_6O = CH_3\cdot CH:CH\cdot OH$.

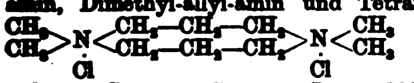
Äthyl-propenyl-äther $C_5H_{10}O = CH_3\cdot CH:CH\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei vorsichtigem Kochen der β-Äthoxymethacrylsäure (Tschitschibabin, *J. pr.* [2] **74**, 423; *C.* **1907** I, 796). — Leicht bewegliche, sehr flüchtige wasserhelle Flüssigkeit. Kp: 69°. D_0^0: 0,7951; D_0^{20}: 0,7754. Schwer löslich in Wasser, ziemlich hygroskopisch. — Entfärbt schnell $KMnO_4$. Liefert mit Brom ein Additionsprodukt. Gibt beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren Alkohol und Propionaldehyd.

2. ***Propen-(1)-ol-(2), β-Oxy-propylen, Isopropenylalkohol*** $C_3H_6O = CH_2:C(OH)\cdot CH_3$.

Methyl-isopropenyl-äther $C_4H_8O = CH_2:C(O\cdot CH_3)\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Acetondimethylacetal mit P_2O_5 bei Gegenwart von Chinolin (Claisen, *B.* **31**, 1021). — Kp: 38°.

Äthyl-isopropenyl-äther $C_5H_{10}O = CH_2:C(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen einer Lösung von Allylen oder Allen in absol. Alkohol mit festem Kali auf 170—180° (Faworski, *J. pr.* [2] **37**, 532; **44**, 215). Aus Propylenbromid und alkoholischem Kali bei 170° (F., *J. pr.* [2] **37**, 533 Anm.). Durch Kochen von Acetondiäthylacetal mit P_2O_5 bei Gegenwart von Chinolin (Claisen, *B.* **31**, 1021). — Flüssig. Kp: 62—63°. Spez. Gew.: 0,790 bei 0°, 0,769 bei 20° (F., *J. pr.* [2] **37**, 533). — Wird von konz. Jodwasserstoffsäure verharzt. Zerfällt mit 1%iger Schwefelsäure sofort in Aceton und Äthylalkohol (F., *J. pr.* [2] **37**, 534).

Diisopropenyläther (?) $C_6H_{10}O = CH_2:C(CH_3)\cdot O\cdot C(CH_3):CH_2$ (?). *B.* Neben Dimethylamin, Dimethyl-allyl-amin und Tetramethyl-trimethylendiamin, durch Destillieren von



mit der doppelten Menge konz. wäßr. Kalilauge (1:1) (Knorr, Roth, *B.* **39**, 1426). Über eine ähnliche Bildung vgl. Hörlein, Kneisel, *B.* **39**, 1433; vgl. indessen Gabriel, Colman, *B.* **39**, 2881, 2882; Albert, *B.* **42**, 547. — Öl. Kp: 130—135°. — Entfärbt $KMnO_4$ und Bromwasser. Reagiert nicht mit ammoniakalischer Silberlösung oder Kupferchlorür. Ist gegen Säuren ziemlich beständig (K., R.).

α.α-Dichlor-β-methoxy-propylen $C_4H_6OCl_2 = CCl_2:C(O\cdot CH_3)\cdot CH_3$. *B.* Aus $CCl_3\cdot CHCl\cdot O\cdot CH_3$ durch Methylmagnesiumjodid in Äther (Vitoria, *C.* **1905** I, 345; *R.* **24**, 291). — Flüssig. Erstarrt beim starken Abkühlen krystallinisch. F: —71° bis —72°. Kp_{750}: 126—127°. D^{20}: 1,239. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther. n_D: 1,469.

α.α-Dichlor-β-äthoxy-propylen $C_5H_8OCl_2 = CCl_2:C(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_3$. *B.* Aus $CCl_3\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$ durch Methylmagnesiumjodid in Äther (V., *C.* **1905** I, 345; *R.* **24**, 292). — Flüssig. Erstarrt beim starken Abkühlen krystallinisch. F: —80° bis —85°. Kp_{768}: 144—146°. D^{20}: 1,179. n_D: 1,46434.

α.α-Dichlor-β-propyloxy-propylen $C_6H_{10}OCl_2 = CCl_2:C(O\cdot C_3H_7)\cdot CH_3$. *B.* Aus $CCl_3\cdot CHCl\cdot O\cdot C_3H_7$ durch Methylmagnesiumjodid in Äther (V., *C.* **1905** I, 345; *R.* **24**, 293). — Flüssigkeit von Anisgeruch. Erstarrt beim starken Abkühlen. F: ca. —90°. Kp_{764}: 163° bis 164°. D^{20}: 1,134. n_D: 1,45939.

Äthyl-isopropenyl-sulfid $C_5H_{10}S = CH_2:C(S\cdot C_2H_5)\cdot CH_3$. *B.* Bei der Destillation von β-Äthylthio-crotonsäure $CH_3\cdot C(S\cdot C_2H_5):CH\cdot CO_2H$ oder β-Äthylthioisocrotonsäure (Autenrieth, *A.* **254**, 239). — Widerlich riechendes Öl. Kp: 109—110°.

3. *Propen-(1)-ol-(3), γ-Oxy-propylen, Vinyl-carbinol, Allylalkohol* C_3H_6O $= CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot OH$. *V.* Im rohen Holzgeiste (Aronheim, *B.* 7, 1381) zu 0,1—0,2%, (Grodzki, Krämer, *B.* 7, 1492). — *B.* Beim längeren Erhitzen von Allyljodid mit Wasser (Niederist, *A.* 196, 350). Man stellt aus Allyljodid und Silberoxalat in Äther Allyloxalat her und zerlegt dasselbe durch Einleiten von NH_3 (Cahours, Hofmann, *A.* 102, 288). Aus Allylamin und salpetriger Säure (Henry, *C. r.* 145, 1248). Aus Acrolein mit Zink und Salzsäure (Linnemann, *A. Spl.* 3, 260; Claus, *B.* 3, 407). Aus $CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$ mit Natriumamalgam und Wasser (bezw. wäßr. Äther) (Lourenço, *A. ch.* [3] 67, 323; Müller, Tollens, *A.* 159, 178; Tornöe, *B.* 21, 1289) oder mit Natrium in Äther (Hübner, Müller, *A.* 159, 173, 177; Tor., *B.* 21, 1285; 24, 2670; Bigot, *A. ch.* [6] 22, 478) oder mit Kupfer und Jodkalium bei 150° (Swarts, *Z.* 1868, 259). Aus $CH_2Br \cdot CH(OH) \cdot CH_2Br$ und Natrium (Aschan, *B.* 23, 1831, 1834). Aus Epichlorhydrin und Natrium in Äther (Claus, *B.* 10, 558; Kishner, *B.* 25 Ref., 506). Bei der Destillation von Glycerin mit Oxal- oder Ameisensäure, unter intermediärer Bildung von Glycerinmonoformin (Tollens, Henninger, *A.* 156, 135, 138, 140). Beim Erhitzen von Glycerindiformin mit Glycerin auf 220° (van Romburgh, *J.* 1881, 508). — *Darst.* Man erhitzt 1 Tl. krystallisierte Oxalsäure (ist dieselbe, wie gewöhnlich, alkalihaltig, so wird $^1/_2$—1% Salmiak zugesetzt) mit 4 Tln. Glycerin langsam auf 220—230°, zuletzt bis auf 260°; das bei 195—260° Übergehende wird für sich aufgefangen, rektifiziert, mit festem Kali erwärmt, destilliert und über BaO (vgl. indessen Vincent, Delachanal, *J.* 1880, 606; s. ferner Tor., *B.* 24, 2671) entwässert (Tol., He., *A.* 156, 134; Münder, Tol., *A.* 167, 222 Anm.; vgl. B., *A. ch.* [6] 22, 464; Nef, *A.* 335, 228).

Flüssigkeit von heftig reizendem Geruch, dessen unangenehme Wirkung sich aber erst einige Zeit nach dem Einatmen bemerkbar macht (Tol., He.; Tor., *B.* 21, 1287). Erstarrt bei —50° (Tol., He.); Schmelzpunkt der glasig erstarrten Verbindung: —129° (Carrara, Coppadoro, *G.* 33 I, 343); $Kp_{753,3}$: 96,4—96,5° (R. Schiff, *A.* 220, 102); Kp_{760}: 97° (korr.) (Tol., *A.* 158, 105); Kp_{760}: 96,6° (korr.) (Thorpe, *Soc.* 37, 210); Kp_{760}: 96,69° (Luginin, *A. ch.* [7] 13, 329). — D_0^0: 0,8709 (Tol., *A.* 158, 106). D_0^0: 0,87063; D_4^{15}: 0,8573 (Th.). $D_0^{16,2}$: 0,8594 (Zander, *A.* 214, 142). D_4^{20}: 0,8540 (Brühl, *A.* 200, 174). $D_4^{96,6}$: 0,7809 (R. Schiff, *A.* 220, 102). — Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Bildet mit Wasser ein konstant siedendes Gemisch vom Siedepunkt 87,5° und der Zusammensetzung 72,3% Allylalkohol und 27,7% Wasser (Tor., *B.* 24, 2671). Viscosität der Mischungen von Allylalkohol mit Wasser: Dunstan, *Soc.* 87, 11; *Ph. Ch.* 51, 733. — Ionisierungsvermögen: Coffetti, *G.* 33 I, 60. — n_α^{20}: 1,41051; n_D^{20}: 1,41345; n_γ^{20}: 1,42556 (Brühl). Absorption im ultravioletten Spektrum: Magini, *R. A. L.* [5] 12 II, 358. — Capillaritätskonstante beim Siedepunkte: R. Schiff, *A.* 223, 71. Oberflächenspannung und Binnendruck: Walden, *Ph. Ch.* 66, 436. Viscosität: Pribram, Handl, *M.* 2, 662; Thorpe, Rodger, *Transact. Royal Soc. A* 185, 547. — Verdampfungswärme: Luginin, *A. ch.* [7] 13, 346. Molekulare Verbrennungswärme für Allylalkohol-Dampf bei konstantem Druck: 464,76 Cal. (Thomsen, *Ph. Ch.* 52, 343). Spez. Wärme: Luginin, *A. ch.* [7] 13, 310. Ausdehnung: Tollens, *A.* 158, 106; Thorpe, *Soc.* 37, 210; Zander, *A.* 214, 140. Kritische Temperatur: 271,9° (Nadeschdin, Ж. [2] 14, 538). — Dielektrizitätskonstante, elektrische Absorption: Drude, *Ph. Ch.* 23, 309. Elektrocapillare Funktion: Gouy, *C. r.* 132, 823; *A. ch.* [8] 8, 310. Elektrisches Leitvermögen in flüssiger Bromwasserstoffsäure: Archibald, *Am. Soc.* 29, 665.

Allylalkohol zerfällt beim Leiten durch ein Messingrohr mit Messingspänen bei 600° in H_2 und Acrolein; weiter entstehen Propylen, CO und wahrscheinlich auch etwas Divinyl (Ipatjew, *B.* 35, 1054). Liefert beim Leiten über fein verteiltes Kupfer zwischen 180° und 300° zum größten Teil (über 50%) Propionaldehyd, daneben wenig Acrolein und H_2 (Sabatier, Senderens, *C. r.* 136, 983). Verhalten von Allylalkohol beim Leiten durch mit Bimsstein gefüllte Röhren bei 450°: Nef, *A.* 335, 208. — Verhalten bei Einw. der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: Berthelot, *C. r.* 126, 621. Zersetzung durch elektrische Schwingungen: v. Hemptinne, *Ph. Ch.* 25, 291. — Entflammungstemperatur: Raikow, *Ch. Z.* 26, 437. Allylalkohol gibt mit Ozon das Ozonid $C_3H_6O_4$ (Harries, Langheld, *A.* 343, 346). Beim Leiten mit Luft über erhitztes Platin entstehen Acrolein, Formaldehyd, etwas Glyoxal oder Glykolaldehyd und Acrylsäure (Trillat, *C. r.* 133, 822; *Bl.* [3] 29, 41). Chromsäurelösung oxydiert zu Acrolein und Ameisensäure (Rinne, Tollens, *A.* 159, 110). Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entstehen Acrolein, Glycerin und Ameisensäure (Wagner, *B.* 21, 3351). Mit verdünnter Salpetersäure entstehen Ameisen- und Oxalsäure (Kekulé, Rinne, *B.* 6, 387). Elektrolytische Oxydation: Law, *Soc.* 89, 1450. Mit Benzoylhydroperoxyd bildet sich Allylalkoholoxyd $C_3H_6O_2$ (s. Syst. No. 2380) (Prileschajew, *B.* 42, 4813). — Liefert bei der Reduktion mit Zink und Schwefelsäure (Linnemann, *B.* 7, 856) oder mit Aluminiumspänen in 25%iger Kalilauge (Speranski, *C.* 1899 II, 181) Propylalkohol. Geht durch direkte Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei 130—170°

glatt in Propylalkohol über (SABATIER, *C. r.* 144, 880; S., MAILHE, *A. ch.* [8] 16, 71). Auch beim Erhitzen mit festem Kali auf 150° wird Propylalkohol gebildet; daneben entstehen H_2, Alkohol, Ameisensäure, Propionsäure usw. (TOLLENS, *A.* 159, 92; vgl. NEF, *A.* 335, 308). Reduktion durch Wasserstoff in Gegenwart von Platin: FOKIN, *C.* 1906 II, 1995. Bei der Einw. von Natriumammonium in flüssigem Ammoniak entstehen Natriumallylat und Propylen (CHABLAY, *C. r.* 143, 124). Beim Erhitzen mit Jod und Aluminiumschnitzeln entweichen Propylen und viel H_2 (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 39, 9). — Addiert ein Mol. Chlor (TOLLENS, *A.* 156, 164; HÜBNER, MÜLLER, *A.* 159, 179; vgl. TORNOE, *B.* 24, 2672), ein Mol. Brom (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 138; MARKOWNIKOW, *J.* 1864, 490; TOL., *A.* 156, 166; MÜNDER, TOL., *A.* 167, 224; MICHAEL, NORTON, *Am.* 2, 18; BILLMANN, *J. pr.* [2] 61, 215; KOHLER, *Am.* 42, 381) unter Bildung von 2.3-Dihalogenpropanol-(1). Wärmetönung bei der Addition von Brom: LUGININ, KABLUKOW, *C.* 1907 II, 133. Nach FINK (*M.* 8, 562) und BILLMANN (*J. pr.* [2] 61, 218) entsteht bei der Bromierung in Gegenwart von Wasser neben 2.3-Dibrom-propanol-(1) noch ein Brompropandiol, infolge Addition von HBrO; vgl. dazu auch WOHL, NEUBERG, *B.* 32, 3490. Addiert ein Mol. Chlorjod (HENRY, *B.* 3, 351; BIGOT, *A. ch.* [6] 22, 465), ein Mol. Jod (HÜBNER, LELLMANN, *B.* 13, 460; 14, 207). Geschwindigkeit der Jod-Addition in Chloroform, CS_2 und CCl_4: HERZ, MYLIUS, *B.* 40, 2898. Mit unterchloriger Säure entsteht $CH_2(OH)\cdot CHCl\cdot CH_2(OH)$ (HENRY, *B.* 5, 449; *C.* 1897 I, 741; HANRIOT, *A. ch.* [5] 17, 76). — Liefert beim Kochen mit konzentrierter $KHSO_3$-Lösung Propanol-(1)-sulfonsäure-(3) (M. MÜLLER, *B.* 6, 1442; MARCKWALD, FRAHNE, *B.* 31, 1863). Einw. von $SO_2 + NH_3$: GOLDBERG, ZIMMERMANN, *Z. Ang.* 15, 901. Bei der Einw. von Mercurisalzen bilden sich γ-Mercuri-α.β-propylenglykolsalze, $XHg\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ (s. Syst. No. 444) und Mercuridipropylenoxydsalze, $XHg\cdot CH_2\cdot CH{<}{}^{CH_2-O}_{O-CH_2}{>}CH\cdot CH_2\cdot HgX$ (s. Syst. No. 2950) (SAND, *B.* 34, 1385; *A.* 329, 140; S., Privatmitt.; BILLMANN, *B.* 33, 1641; 35, 2586; vgl. auch S., K. A. HOFMANN, *B.* 33, 1358, 2695). P_2O_5 und H_2SO_4 wirken heftig ein, ohne Allen abzuscheiden (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 18, 481). Beim Erwärmen mit Salzsäure (von 10%) auf 100° entstehen Allylchlorid, Diallyläther $(C_3H_5)_2O$, Propylenglykol, α-Methyl-β-äthyl-acrolein $C_6H_{10}O$ und Propionaldehyd (SSOLONINA, *Ж.* 19, 302; vgl. ERLENMEYER JUN., *B.* 29, 2588; NEF, *A.* 335, 308 Anm. 143). — Addiert Cyan unter Bildung einer Verbindung $C_5H_6ON_2$ (s. bei Cyan, Syst. No. 170), die mit rauchender Salzsäure Cyanameisensäureallylester liefert (TOL., *B.* 5, 621; WAGNER, TOL., *B.* 5, 1045).

Charakterisierung des Allylalkohols und seiner Derivate: Man versetzt 0,1 g Allylalkohol mit soviel 0,6%igem Bromwasser, bis die Flüssigkeit nach vorübergegangener Entfärbung dauernd schwach gelb gefärbt ist, entfernt den Bromüberschuß durch Kochen, läßt erkalten, mischt je 0,4 ccm dieser Flüssigkeit mit je 0,1 ccm einer 5%igen alkoh. Kodein-, Resorcin-, Thymol- oder β-Naphthollösung und je 2 ccm Schwefelsäure (D: 1,84) und erhitzt 2—4 Minuten im siedenden Wasserbade. Kodein und Thymol liefert eine violettrote, Resorcin eine weinrote, β-Naphthol eine gelbe, grün fluorescierende Färbung. Diese Farbenreaktionen sind auf die Bildung von Glycerinaldehyd durch die Einw. von Brom auf Allylalkohol zurückzuführen (DENIGÈS, *Bl.* [4] 5, 878). — Erhitzt man 2,5 ccm der obigen Glycerinaldehydlösung mit 5 ccm 0,6%igem Bromwasser 20 Minuten im siedenden Wasserbade und verjagt dann den Bromüberschuß durch Kochen, so gibt diese Lösung alle Reaktionen des Dioxyacetons (DENIGÈS, *Bl.* [4] 5, 879).

Verbindung $C_3H_6O + SO_2$: SSOLONINA, *C.* 1899 I, 249.

Verbindung $BaO + 2C_3H_6O$. Vgl. darüber VINCENT, DELACHANAL, *J.* 1880, 606.

Aluminiumallylat $Al(O\cdot C_3H_5)_3$. *B.* Beim wiederholten Behandeln des Aluminats vom Trimethylcarbinol mit Allylalkohol in Benzol (TISCHTSCHENKO, *C.* 1900 I, 12). — Weißes Pulver vom Schmelzp. 140—150°. D_4^{20}: 1,1861

Platodiammin-platosemiallylalkoholchlorid $(C_3H_6O)_2 + 3PtCl_2 + 4NH_3 = Pt[(NH_3)_2ClClPt(C_3H_6O)Cl]_2$. *B.* Bei der Einw. von Allylalkohol auf eine wäßr. Kaliumplatochloridlösung entsteht eine gelbe Lösung, welche auf Zusatz von Platodiamminchlorid zu einem Brei von Platodiamminplatosemiallylalkoholchlorid erstarrt (BILLMANN, *B.* 33, 2196). Verfilzte mikroskopische Nadeln, deren wäßr. Lösung sich beim Kochen unter Abscheidung von Platin zersetzt. — Platodiammin-platosemiallylalkoholbromid $(C_3H_6O)_2 + 3PtBr_2 + 4NH_3 = Pt[(NH_3)_2BrBrPt(C_3H_6O)Br]_2$. Rötlich gelbes Krystallpulver; wird von siedendem Wasser unter Abscheidung von Pt zersetzt (B., ANDERSEN, *B.* 36, 1568).

Allylalkoholozonid $C_3H_6O_4$. *B.* Beim Einleiten von Ozon in eine stark gekühlte Lösung von Allylalkohol in Chloroform (HARRIES, LANGHELD, *A.* 343, 346). — Sirup, der sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Gasentwicklung zersetzt.

Methyl-allyl-äther $C_4H_8O = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Allylbromid und $CH_3\cdot ONa$ (HENRY, *B.* 5, 455). — Kp: 46°. Spez. Gew.: 0,77 bei 11° (H., *B.* 5, 455). Ver-

brennungswärme des Dampfes bei konstantem Druck: 627,20 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* 52, 343). — Verbindet sich mit Brom zu $CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$ (H., *B.* 5, 455). Reagiert mit ClOH unter Bildung von 2-Chlor-propandiol-(1.3)-monomethyläther (H., *C.* 1904 II, 302; *R.* 23, 351). — Verbindung $C_4H_8O + SO_2$: SSOLONINA, *C.* 1899 I, 249.

Äthyl-allyl-äther $C_5H_{10}O = C_3H_5\cdot O\cdot C_2H_5$. Kp: 62,5° (BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] 48, 292), 64° (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 290), 66—67° bei 742,9 mm (BRÜHL, *A.* 200, 178). D_4^{20}: 0,7651 (BR.). n_α^{20}: 1,38565; n_D^{20}: 1,38810; n_β^{20}: 1,39874 (BR.). Kritische Temp.: 245° (PAWLEWSKI, *B.* 16, 2634). — Zerfällt beim Erhitzen mit 2°/₀iger Schwefelsäure zum größten Teil in Alkohol und Allylalkohol (ELTEKOW, *B.* 10, 1903). Beim Sättigen mit Salzsäuregas (oder HBr) und Erhitzen erfolgt Spaltung in C_2H_5Cl und Allylchlorid (resp. C_2H_5Br und C_3H_5Br) (KISCHNER, *Ж.* 22, 29). — Verbindung $C_5H_{10}O + SO_2$: SSOLONINA, *C.* 1899 I, 249.

n-Propyl-allyl-äther $C_6H_{12}O = C_3H_5\cdot O\cdot C_3H_7$. Flüssigkeit. Kp: 90—91°. D^0: 0,8004; D^{20}: 0,787. Dampftension: LIPPERT, *A.* 276, 192.

Isopropyl-allyl-äther $C_6H_{12}O = C_3H_5\cdot O\cdot C_3H_7$. Flüssigkeit. Kp_{730}: 82—83°. D^0: 0,7905; D^{20}: 0,7764. Dampftension: L., *A.* 276, 195.

Isoamyl-allyl-äther $C_8H_{16}O = C_3H_5\cdot O\cdot C_5H_{11}$. Kp: 120° (BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] 48, 292).

Diallyläther $C_6H_{10}O = (C_3H_5)_2O$. *B.* Aus Allyljodid und Natriumallylalkoholat (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 290). Aus Allyljodid und HgO (BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] 48, 291). — Kp: 94,3° (korr.). D_4^{18}: 0,8046 (ZANDER, *A.* 214, 146). Verbrennungswärme des Dampfes bei konstantem Druck: 911,10 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* 52, 343). Ausdehnungskoeffizient: Z. — Geht durch direkte Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei 135—140° in Dipropyläther über (SABATIER, *C. r.* 144, 880; S., MAILHE, *A. ch.* [8] 16, 72).

Allylschwefelsäure $C_3H_6O_4S = C_3H_5\cdot O\cdot SO_3H$. *B.* Aus Allylalkohol und konz. Schwefelsäure (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 293). — *Darst.* Man gießt Allylalkohol in Schwefelsäure (gleiche Volume Vitriolöl und Wasser), läßt 5 Tage kalt stehen, erhitzt dann 12 Stdn. auf 70°, verdünnt hierauf mit 5 Tln. Wasser und neutralisiert mit $BaCO_3$ (SZYMANSKI, *A.* 230, 44). — Bei der trocknen Destillation der Salze entweicht etwas Allylalkohol (S.).

Salze: SZYMANSKI. — $NH_4\cdot C_3H_5O_4S$ (= $NH_4\cdot A$). Undeutliche Krystalle. F: 78—80°. Zerfließlich. Unlöslich in Äther. — Na·A. Tafeln. — K·A. Mikroskopische Blättchen. Leicht löslich in Alkohol. — $Cu\cdot A_2 + 4H_2O$. Grüne Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Mg\cdot A_2 + 4H_2O$. Nadeln. F: 75—80°. — $Ca\cdot A_2 + 2H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Sr\cdot A_2$. Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba\cdot A_2$. Säulen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Pb\cdot A_2 + PbO + 6H_2O$. Sechsseitige Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Allylthioschwefelsäure, Allylunterschweflige Säure $C_3H_6O_3S_2 = C_3H_5\cdot S\cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Kochen einer wäßr. Lösung von $Na_2S_2O_3$ mit einer alkoholischen Lösung von Allylchlorid (PURGOTTI, *G.* 22 I, 417). — $Na\cdot C_3H_5O_3S_2 + H_2O$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

Allylnitrit $C_3H_5O_2N = C_3H_5\cdot O\cdot NO$. *B.* Man übergießt eiskalten Allylalkohol allmählich mit der äquivalenten Menge Glycerintrinitrit und destilliert das Allylnitrit vorsichtig ab; das Destillat wird mit verd. Kalilauge gewaschen, über $Ca(NO_3)_2$ entwässert und bei möglichst niederer Temperatur rektifiziert (BERTONI, *G.* 15, 364). — Bleibt bei —20° flüssig. Kp: 43,5—44,5°. Spez. Gew.: 0,9546 bei 0°. Der Dampf explodiert beim Erhitzen auf 100°. Unlöslich in Wasser. — Hält sich nur in völlig reinem und wasserfreiem Zustande. Zersetzt sich schon beim Schütteln mit Wasser. Mit Äthylalkohol entsteht Äthylnitrit.

Allylnitrat $C_3H_5O_3N = C_3H_5\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Aus Allylbromid und $AgNO_3$ (HENRY, *B.* 5, 452). — Kp: 106°. Spez. Gew.: 1,09 bei 10°.

Allylphosphorigsäuredichlorid $C_3H_5OCl_2P = C_3H_5\cdot O\cdot PCl_2$. *B.* Entsteht aus Allylalkohol und PCl_3 (neben Allylchlorid) (PODLADTSCHIKOW, *C.* 1899 I, 1067). — Kp_{756}: 140,5°. D_0^0: 1,29003; D_0^{20}: 1,2685. — Mit Brom entstehen Allylbromid und $POCl_2Br$, mit Chlor Allylchlorid und $POCl_3$.

Monoallylphosphorsäure $C_3H_7O_4P = C_3H_5\cdot O\cdot PO(OH)_2$. *B.* Beim Eintragen von P_2O_5 in eine abgekühlte Lösung von 1 Vol. Allylalkohol in 1 Vol. absoluten Äther; man verjagt nach 24 Stunden den Äther, löst den Rückstand in Wasser und neutralisiert die wäßr. Lösung mit $BaCO_3$, dann mit Ätzbaryt. Aus der abfiltrierten Lösung krystallisiert das Ba-Salz der Monoallylphosphorsäure (CAVALIER, *Bl.* [3] 13, 885; *A. ch.* [7] 18, 468). — Sirup. Neutralisationswärme: C., *C. r.* 126, 1142; *Bl.* [3] 19, 958; *A. ch.* [7] 18, 469. — Verseifungsgeschwindigkeit: C., *C. r.* 127, 114. — Salze: $NH_4\cdot C_3H_6O_4P$. Tafeln. F: 93°.

— $(NH_4)_2C_3H_5O_4P$. Zerfließliche Krystalle. F: gegen 75°. — $NaC_3H_6O_4P$. — $Na_2C_3H_5O_4P$ (im Vakuum getrocknet). Sehr zerfließlich. — $KC_3H_6O_4P$. Sehr zerfließlich. — $Ag_2C_3H_5O_4P$. Krystalle. — $CaC_3H_5O_4P + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ba(C_3H_6O_4P)_2 + H_2O$. Krystalle. — $BaC_3H_5O_4P$. Krystalle. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 10 Tle. und bei 80° 2 Tle. Salz. — $BaC_3H_5O_4P + 5H_2O$. Tafeln. Verwittert leicht (C., *Bl.* [3] **13**, 886; *A. ch.* [7] **18**, 471). — $PbC_3H_5O_4P$. Krystalle (C., *C. r.* **138**, 762).

Diallylphosphorsäure $C_6H_{11}O_4P = (C_3H_5 \cdot O)_2PO_2H$. *B.* Aus rohem Triallylphosphat durch Kochen mit der theoretischen Menge Barythydrat (CAVALIER, *C. r.* **124**, 91; *A. ch.* [7] **18**, 475). — Neutralisationswärme: C., *C. r.* **126**, 1214; *Bl.* [3] **19**, 959; *A. ch.* [7] **18**, 475. — Die wäßr. Lösung erleidet beim Erwärmen Verseifung; Verseifungsgeschwindigkeit: C., *C. r.* **127**, 114. — Salze: Na-Salz und K-Salz sind zerfließlich, schwer krystallisierbar. — $AgC_6H_{10}O_4P$. Krystalle. F: 79°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, Äther. — $Ca(C_6H_{10}O_4P)_2$. Nadeln. Sehr leicht löslich. — $Ba(C_6H_{10}O_4P)_2$. Nadeln. Sehr leicht löslich. — $Pb(C_6H_{10}O_4P)_2$. Nadeln. F: 151°. 100 g Wasser lösen bei 20° 5 g, bei 80° 20 g. Zersetzt sich bei 200° in Triallylphosphat und monallylphosphorsaures Blei (C., *C. r.* **124**, 92; *A. ch.* [7] **18**, 476).

Triallylphosphat $C_9H_{15}O_4P = (C_3H_5 \cdot O)_3PO$. *B.* Aus Ag_3PO_4 und Allyljodid; man reinigt das Reaktionsprodukt durch Vakuumdestillation (CAVALIER, *A. ch.* [7] **18**, 484). — Farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{30}: 142°; Kp_{44}: 157°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther. Ausdehnungskoeffizient: C. — Fixiert 6 At.-Gew. Brom unter Bildung einer orangegelben Flüssigkeit.

Triallylborat $C_9H_{15}O_3B = B(O \cdot C_3H_5)_3$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Tl. B_2O_3 mit 3 bis 4 Tln. Allylalkohol auf 130° (COUNCLER, *J. pr.* [2] **18**, 376). — $Kp_{759,3}$: 177,3—179,3° (korr.). D_4^{0}: 0,93392 (GHIRA, *G.* **23** I, 456); D_4^{0}: 0,94209 (GH., *G.* **23** II, 9). n_α: 1,43049; n_D: 1,43327; n_γ: 1,44611 (GH., *G.* **23** I, 456). — Nimmt (in CCl_4 gelöst) direkt sechs Atome Brom auf unter Bildung von Tris-$\beta.\gamma$-dibrompropyl-borat (C.). Einw. von Zinkdiäthyl: C.

1-Chlor-propen-(1)-ol-(3), α-Chlor-γ-oxy-propylen, γ-Chlor-allylalkohol $C_3H_5OCl = CHCl:CH \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von $CHCl:CH \cdot CH_2Cl$ mit (1 Mol.-Gew.) Kalilauge auf 100° (VAN ROMBURGH, *Bl.* [2] **36**, 555). — Stechend riechende Flüssigkeit. Kp: 153° (korr.). Spez. Gew.: 1,162 bei 15°. Wenig löslich in Wasser. — Wirkt auf der Haut stark blasenziehend.

Äthyl-γ-chlorallyl-äther, α-Chlor-γ-äthoxy-propylen $C_5H_9OCl = CHCl:CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus $CHCl:CH \cdot CH_2Cl$ und alkoholischem Kali, neben etwas Äthylpropargyläther (FRIEDEL, SILVA, *J.* **1872**, 324). — Kp: 120—125°. Spez. Gew.: 1,021 bei 0°, 0,994 bei 25°.

2-Chlor-propen-(1)-ol-(3), β-Chlor-γ-oxy-propylen, β-Chlor-allylalkohol $C_3H_5OCl = CH_2:CCl \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Bei längerem Kochen von $CH_2:CCl \cdot CH_2Cl$ mit einer verdünnten Alkalilösung (HENRY, *Bl.* [2] **39**. 526). Beim Erhitzen von $CH_2:CCl \cdot CH_2I$ mit verdünnter Kalilauge oder mit Ag_2O (VAN ROMBURGH, *R.* **1**, 238). Bei der Einw. von HOCl auf Allen $CH_2:C:CH_2$, neben anderen Produkten (SMIRNOW, *C.* **1904** I, 576). — Schwach aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp: 136—140° (korr.) (v. R.). Spez. Gew.: 1,164 (H.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure unter Entwicklung von HCl; wird die Lösung mit Wasser destilliert, so resultiert Acetylcarbinol $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$ (H.).

Äthyl-β-chlorallyl-äther, β-Chlor-γ-äthoxy-propylen $C_5H_9OCl = CH_2:CCl \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus $CH_2:CCl \cdot CH_2Cl$ und alkoholischem Kali (FRIEDEL, SILVA, *J.* **1872**, 323). Aus $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ und Kali (HENRY, *B.* **5**, 189). — Kp: 110°. Spez. Gew.: 1,011 bei 0°, 0,995 bei 21,5°.

β-Chlorallyl-nitrat $C_3H_4O_3NCl = CH_2:CCl \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO_2$. *B.* Aus $CH_2:CCl \cdot CH_2I$ und $AgNO_3$ (VAN ROMBURGH, *R.* **1**, 238). — Flüssig. Kp: 140°. Unlöslich in Wasser.

1-Brom-propen-(1)-ol-(3), α-Brom-γ-oxy-propylen, γ-Brom-allylalkohol $C_3H_5OBr = CHBr:CH \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Verseifung seines Acetylderivats mit NaOH (LESPIEAU, *A. ch.* [7] **11**, 245). — Kp: 169—170°. D^0: 1,59.

Methyl-γ-bromallyl-äther, α-Brom-γ-methoxy-propylen $C_4H_7OBr = CHBr:CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus $CHBr:CH \cdot CH_2Br$ und Na-Methylat (LESPIEAU, *A. ch.* [7] **11**, 247). — Kp_{760}: 127—128°.

Äthyl-γ-bromallyl-äther, α-Brom-γ-äthoxy-propylen $C_5H_9OBr = CHBr:CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus $CHBr:CH \cdot CH_2Br$ und $C_2H_5 \cdot ONa$ (LESPIEAU, *Bl.* [3] **6**, 421; *A. ch.* [7] **11**, 247). — Flüssig. Kp: 145—146°. Spez. Gew.: 1,47 bei 0°.

2-Brom-propen-(1)-ol-(3), β-Brom-γ-oxy-propylen, β-Brom-allylalkohol $C_3H_5OBr = CH_2:CBr \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Man führt $CH_2:CBr \cdot CH_2Br$ durch K-Acetat in Bromallyl-acetat über und behandelt dieses mit festem Kali (HENRY, *B.* **5**, 453). Beim Erhitzen von

CH_2:CBr·CH_2Br mit 3 Vol. Wasser auf 130° (H., *B.* 14, 404). — Kp_{755}: 153—154° (LESPIEAU, *A. ch.* [7] 11, 245). Spez. Gew.: 1,6 bei 15° (H., *B.* 5, 453). — Gibt mit PCl_5 CH_2:CBr·CH_2Cl (H., *B.* 5, 453); mit Ätzkali entstehen Propargylalkohol C_3H_4O und Bis-β-bromallyl-äther (H., *B.* 6, 729).

Methyl-β-bromallyl-äther, β-Brom-γ-methoxy-propylen C_4H_7OBr = CH_2:CBr·CH_2·O·CH_3. *B.* Aus Methyl-β.γ-dibrompropyl-äther am besten mit 70%iger Kalilauge (HENRY, *B.* 5, 455; LESPIEAU, *A. ch.* [7] 11, 248). — Kp: 115—116°. Spez. Gew.: 1,35 bei 10° (H.).

Äthyl-β-bromallyl-äther, β-Brom-γ-äthoxy-propylen C_5H_9OBr = CH_2:CBr·CH_2·O·C_2H_5. *B.* Aus Äthyl-β.γ-dibrompropyl-äther und Natron (HENRY, *B.* 5, 188). Aus 1.2.3-Tribrompropan und Natrium in Alkohol auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten (PERKIN, SIMONSEN, *Soc.* 91, 833). — Kp: 130—135°. Spez. Gew.: 1,26 bei 12° (H.).

Bis-β-bromallyl-äther $C_6H_8OBr_2$ = (CH_2:CBr·CH_2)$_2$O. *B.* Bei der Einw. von festem Kali auf β-Bromallylalkohol, neben Propargylalkohol (HENRY, *B.* 6, 729). — Flüssig. Kp: 212—215°. Spez. Gew.: 1,7 bei 17°.

β-Bromallyl-nitrat $C_3H_4O_3NBr$ = CH_2:CBr·CH_2·O·NO_2. *B.* Aus CH_2:CBr·CH_2Br und alkoholischem Silbernitrat (HENRY, *B.* 5, 452). — Kp: 140—150°. Spez. Gew.: 1,5 bei 13°.

1.2-Dibrom-propen-(1)-ol-(3), α.β-Dibrom-γ-oxy-propylen, β.γ-Dibrom-allylalkohol $C_3H_4OBr_2$ = CHBr:CBr·CH_2·OH. *B.* Aus Tribrompropen CHBr:CBr·CH_2Br durch Einw. von Kaliumacetat und Verseifung des so entstehenden Acetins (LESPIEAU, *A. ch.* [7] 11, 262). Aus CH_2Br·CBr_2·CH_2·OH und Natrium in Methylalkohol (L.). — Kp_{760}: 205° bis 208°.

Methyl-β.γ-dibromallyl-äther, α.β-Dibrom-γ-methoxy-propylen $C_4H_6OBr_2$=CHBr:CBr·CH_2·O·CH_3. *B.* Beim Behandeln von CH_2Br·CBr_2·CH_2·O·CH_3 mit Natriummethylat (LESPIEAU, *Bl.* [3] 13, 631; *A. ch.* [7] 11, 262). — Flüssig. Kp_{745}: 175—177°. D^0: 1,903. — Liefert mit Zinkstaub und Alkohol den Äther CH⋮C·CH_2·O·CH_3. Durch Einw. von Brom im Sonnenlicht entsteht Brommalonsäuredialdehyd (L., *C. r.* 133, 539).

Äthyl-β.γ-dibromallyl-äther, α.β-Dibrom-γ-äthoxy-propylen $C_5H_8OBr_2$ = CHBr:CBr·CH_2·O·C_2H_5. *B.* Aus Propargyläthyläther und Brom (LIEBERMANN, KRETSCHMER, *A.* 158, 234).

Methyl-β.γ.γ-tribromallyl-äther, α.α.β-Tribrom-γ-methoxy-propylen $C_4H_5OBr_3$ = CBr_2:CBr·CH_2·O·CH_3. *B.* Aus CBr⋮C·CH_2·O·CH_3 und Brom (LESPIEAU, *A. ch.* [7] 11, 272). — Minzartig riechende Flüssigkeit. F: —11°. Kp_{25}: 120°.

Äthyl-[β.γ-dibrom-γ-jod-allyl]-äther, α.β-Dibrom-α-jod-γ-äthoxy-propylen $C_5H_7OBr_2I$ = CIBr:CBr·CH_2·O·C_2H_5. *B.* Aus Äthyl-jodpropargyl-äther und Brom (LIEBERMANN, *A.* 135, 286). — Gelbes Öl.

Bis-[β.γ-dijodallyl]-phosphit $C_6H_7O_3I_4P$ = (CHI:CI·CH_2·O)$_2$P·OH. *B.* Beim Behandeln von Propargylalkohol mit Jod und rotem Phosphor (HENRY, *B.* 8, 398; 17, 1132; vgl. *Ann. scient. Brux.* 1878). — Stechend riechende Nadeln (aus Alkohol). F: 48—49°. Nicht flüchtig.

1.1.2-Trijod-propen-(1)-ol-(3), α.α.β-Trijod-γ-oxy-propylen, β.γ.γ-Trijod-allylalkohol $C_3H_3OI_3$ = CI_2:CI·CH_2·OH. *B.* Aus der Kupferoxydulverbindung des Propargylalkohols durch wäßr. Jod-Jodkaliumlösung bei 100° (LESPIEAU, *Bl.* [4] 3, 640). Aus Jodpropargylalkohol CI⋮C·CH_2·OH spontan im Laufe von Jahren oder durch Erhitzen desselben mit Wasser (L., *Bl.* [4] 3, 640; vgl. L., *A. ch.* [7] 11, 274). — Krystalle. F: 150°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Eisessig, Ligroin, schwer in kaltem Benzol.

Äthyl-β.γ.γ-trijodallyl-äther, α.α.β-Trijod-γ-äthoxy-propylen $C_5H_7OI_3$ = CI_2:CI·CH_2·O·C_2H_5. *B.* Aus der Silberverbindung des Äthylpropargyläthers und ätherischer Jodlösung (LIEBERMANN, *A.* 135, 285). — Öl.

Allylmercaptan C_3H_6S = CH_2:CH·CH_2·SH. *B.* Aus Allyljodid und KSH (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 292). — Flüssig. Kp: 90°. — ClHg·S·C_3H_5. Perlmutterglänzende Blättchen aus kochendem, absolutem Alkohol (GERLICH, *A.* 178, 88). Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther. — Fängt bei 100° an, sich zu zersetzen.

Methyl-allyl-sulfid C_4H_8S = C_3H_5·S·CH_3. *B.* Aus Allylbromid und Pb(S·CH_3)$_2$ (OBERMEYER, *B.* 20, 2925). — Durchdringend riechendes Öl. Kp: 91—93°.

Diallylsulfid $C_6H_{10}S$ = (CH_2:CH·CH_2)$_2$S. *V.* und *B.* Im Knoblauchöl (von Allium sativum) findet sich als Hauptbestandteil Diallyldisulfid $C_6H_{10}S_2$, welches bei der Einw. reduzierender Stoffe (z. B. Zinkstaub) leicht in Diallylsulfid übergeht (SEMMLER, *Ar.* 230, 439; vgl. WERTHEIM, *A.* 51, 293, 295). Im Kraut oder den Samen verschiedener Cruciferen finden sich Stoffe, welche bei der Einw. von Wasser und nachfolgender Destillation

Diallylsulfid liefern (PLESS, *A.* 58, 36). Diallylsulfid bildet sich aus Allylsenföl und K_2S bei 120° (WERTHEIM, *A.* 55, 301). Aus Allyljodid und K_2S (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 291). — Farbloses, nach Knoblauch riechendes Öl. Kp$_{759,22}$: 138,6° (korr.). D$^{22,5}_{4}$: 0,88765. n$^{22,6}_{\alpha}$: 1,48384; n$^{22,6}_{D}$: 1,48770; n$^{22,6}_{\gamma}$: 1,50637 (NASINI, SCALA, *G.* 17, 76). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1068,1 Cal. (BERTHELOT, *C. r.* 182, 56). Kritische Temperatur: FERRETTO, *G.* 30 I, 298.

Verbindung $C_6H_{10}S + 2AgNO_3$. *B.* Aus Diallylsulfid und alkoholischer $AgNO_3$-Lösung (LUDWIG, *A.* 139, 126). Weiße Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Ammoniak scheidet Diallylsulfid aus. — Verbindung $C_{12}H_{20}Cl_6S_3Hg_4$ $= (C_3H_5)_2S + 2C_3H_5Cl + 2HgCl_2 + 2HgS$. *B.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von Allylsulfid mit alkoholischer Sublimatlösung, fällt durch überschüssiges Wasser, kocht den Niederschlag mit Alkohol aus und fällt den Auszug durch Wasser (SEMMLER, *A.* 241, 118; vgl. WERTHEIM, *A.* 51, 303). Amorphes Pulver. — Verbindung $C_{24}H_{40}Cl_6S_5Pt_4$ $= 3(C_3H_5)_2S + 2C_3H_5Cl + PtCl_4 + 3PtS_2$. *B.* Aus Diallylsulfid und $PtCl_4$ in Alkohol (WERTHEIM, *A.* 51, 298; SEMMLER, *A.* 241, 132). Gelber, amorpher Niederschlag. F: 130°.

Jodoform-Äthyl-diallyl-sulfoniumjodid $(C_2H_5)(C_3H_5)_2SI \cdot CHI_3$. F: 98° (BAYER & Co., D.R.P. 97207; *C.* 1898 II, 524).

Propyl-allyl-disulfid $C_6H_{12}S_2 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot S_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *V.* Im Knoblauchöl, neben Diallyldisulfid und anderen Produkten (SEMMLER, *Ar.* 230, 438). — Flüssig. Kp$_{16}$: 66—69°. Riecht nach Küchenzwiebel. — Oxydationsmittel erzeugen Kohlensäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Schwefelsäure. Wird von Zinkstaub bei 130° in $C_6H_{12}S$ verwandelt.

Diallyl-disulfid $C_6H_{10}S_2 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot S_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *V.* Bildet den Hauptbestandteil des Knoblauchöls (SEMMLER, *Ar.* 230, 434; vgl. WERTHEIM, *A.* 51, 289). — *B.* Aus 2 Mol. Allylbromid und 1 Mol. Na_2S_2 in siedendem Alkohol (BLANKSMA, *R.* 20, 134). Durch Erhitzen von N-Diphenyl-S-diallyl-isothiuramdisulfid, neben Phenylsenföl (v. BRAUN, *B.* 36, 2265). — Nach Knoblauch riechende Flüssigkeit. Kp$_{16}$: 78—80°; D^{14,8}: 1,0237 (S.). Kp$_{60}$: 100°; D^{15}: 1,010 (BL.). — Wird von Zinkstaub zu Diallylsulfid reduziert. Bei der Einw. von Oxydationsmitteln entstehen Kohlensäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure.

Diallyltrisulfid $C_6H_{10}S_3 = (CH_2:CH \cdot CH_2)_2S_3$. *V.* Im Knoblauchöl neben anderen Produkten (S., *Ar.* 230, 440). — Unangenehm nach Knoblauch riechende Flüssigkeit. Kp$_{16}$: 112—122°. D^{15}: 1,0845. — Wird beim Erhitzen mit Zinkstaub in Diallylsulfid verwandelt.

Diallyltetrasulfid $C_6H_{10}S_4 = (CH_2:CH \cdot CH_2)_2S_4$. *V.* Im Knoblauchöl neben anderen Produkten (S., *Ar.* 230, 441). — Flüssigkeit von penetrantem Geruch. Nicht unzersetzt destillierbar. — Wird beim Erhitzen mit Zinkstaub in Diallylsulfid verwandelt.

Diallylhexasulfid $C_6H_{10}S_6 = (CH_2:CH \cdot CH_2)_2S_6$. *B.* Entsteht neben anderen Körpern beim Erhitzen von Glycerin mit Schwefel auf 300° (KRUTOKIN, *B.* 23 Ref., 201). — F: 75,5°. Wenig löslich in Alkohol, sehr leicht in Äther. — Liefert mit HNO_3 ein sirupförmiges Oxyd $(C_3H_5)_2SO$. — $C_6H_{10}S_6 + 2HgCl_2$. — $C_6H_{10}S_6 + PtCl_4$.

Allylthioschwefelsäure, Allylunterschweflige Säure $C_3H_6O_3S_2 = C_3H_5 \cdot S \cdot SO_3H$ s. S. 438.

3. Alkohole C_4H_8O.

1. ***Buten-(1)-ol-(3), Methyl-vinyl-carbinol*** $C_4H_8O = CH_2:CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus Acrolein und Methylmagnesiumjodid in Äther (WOHL, LOSANITSCH, *B.* 41, 3621). — Flüssig. Wird bei —80° dick wie Glycerin. Kp$_{25}$: 28—31°; Kp$_{755}$: 96—97°. In Wasser löslich. — Reduziert weder FEHLINGsche Lösung, noch ammoniakalische Ag-Lösung.

2. ***Buten-(1)-ol-(4), Allyl-carbinol*** $C_4H_8O = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Entsteht neben anderen Körpern beim Erhitzen von salzsaurem Tetramethylendiamin mit $AgNO_2$ und Wasser (DEMJANOW, Ж. 24, 350). Man läßt Polyoxymethylen mit Allyljodid drei Monate lang stehen, gibt dann allmählich zu gekörntem Zink und läßt einige Tage lang stehen (WAGNER, GINSBERG, *B.* 27, 2436; vgl. CARRÉ, *C. r.* 146, 1283). Man versetzt ein Gemisch von 12 g Mg und 15 g Polyoxymethylen in Gegenwart von Äther tropfenweise mit einer äther. Lösung von 120 g Allylbromid und erhitzt das Ganze darauf 6 Stdn. auf dem Wasserbade; daneben entstehen Diallyl und etwas $(CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O)_2CH_2$ (PARISELLE, *C. r.* 148, 849). — Flüssig. Kp$_{748}$: 113,5° (W., G.); Kp: 112—114°; D^0: 0,8635; D$^{18,5}_0$: 0,8484 (D.). — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht $CH_2(OH) \cdot CH$

(OH)·CH_2·CH_2·OH (W., G.). Beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure entsteht CH_3·CHBr·CH_2·CH_2Br (D.).

Methyläther des Buten-(1)-ols-(4) $C_5H_{10}O$ = CH_2:CH·CH_2·CH_2·O·CH_3. *B.* Bei der Einw. von Chlordimethyläther auf die aus Allylbromid und Mg in Äther entstehende Mg-Verbindung (LESPIEAU, *C. r.* **144**, 1161). — Wurde anscheinend nicht rein erhalten.

Methyläther des 1-Brom-buten-(1)-ols-(4) C_5H_9OBr = CHBr:CH·CH_2·CH_2·O·CH_3. *B.* Aus CH_2Br·CHBr·CH_2·CH_2·O·CH_3 und Natriumäthylat, neben dem Methyläther des 2-Brom-buten-(1)-ols-(4) (LESPIEAU, *C. r.* **144**, 1162). — Kp_{760}: 149—151°. D°: 1,358. — Geht bei der Einw. von wäßr. oder alkoh. Kalilauge in den Methyläther des Butin-(1)-ols-(4) über.

2-Brom-buten-(1)-ol-(4) C_4H_7OBr = CH_2:CBr·CH_2·CH_2·OH. *B.* Durch Verseifen seines Acetylderivats, das aus 2.4-Dibrombuten-(1) und Kaliumacetat entsteht (LESPIEAU, PARISELLE, *C. r.* **146**, 1036). — Kp_{11}: 69—72°; Kp_{760}: gegen 175° (anscheinend Zers.). — Geht bei der Einw. von 50%iger wäßr. Kalilauge in Butin-(1)-ol-(4) über.

Methyläther des 2-Brom-buten-(1)-ols-(4) C_5H_9OBr = CH_2:CBr·CH_2·CH_2·O·CH_3. *B.* Aus CH_2Br·CHBr·CH_2·CH_2·O·CH_3 und Natriumäthylat, neben dem Methyläther des 1-Brom-buten-(1)-ols-(4) (LESPIEAU, *C. r.* **144**, 1162). — Kp_{760}: 142—143°. D°: 1,356. — Geht bei der Einw. von wäßr. oder alkoh. Kalilauge in den Methyläther des Butin-(1)-ols-(4) über.

1.1.2-Trijod-buten-(1)-ol-(4) $C_4H_5OI_3$ = I_2:CI·CH_2·CH_2·OH. *B.* Durch Fällen des Butin-(1)-ols-(4) mittels ammoniakalischer Kupferchlorürlösung, Eintragen des Niederschlags in Jodjodkaliumlösung und allmähliches Erhitzen der Flüssigkeit auf 100° (LESPIEAU, PARISELLE, *C. r.* **146**, 1037). — Lichtempfindliche Krystalle (aus Benzol). F: 112—113°. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

3. ***Buten-(2)-ol-(1), Propenyl-carbinol, γ-Methyl-allylalkohol, Crotylalkohol*** C_4H_8O = CH_3·CH:CH·CH_2·OH. *B.* Entsteht neben Butylalkohol und Butyraldehyd beim Behandeln von Crotonaldehyd C_4H_6O oder Butyrchloral $C_4H_5Cl_3O$ mit Essigsäure und Eisenfeile (LIEBEN, ZEISEL, *M.* **1**, 823, 840). — *Darst.* Crotonaldehyd wird mittels des Zink-Kupfer-Paares reduziert (daneben entstehen Dipropenylglykol und Butyraldehyd) (CHARON, *A. ch.* [7] **17**, 217). — Riecht stechend. Erstarrt nicht bei —30°. Kp: 117—118°. D°: 0,8726. Löslich in 6 Vol. Wasser. — Gibt schon in der Kälte mit Halogenwasserstoffsäuren quantitativ die Crotyl-halogenide (CH., *C. r.* **128**, 737; *A. ch.* [7] **17**, 228).

Methyl-crotyl-äther $C_5H_{10}O$ = CH_3·CH:CH·CH_2·O·CH_3. Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 79°. D°: 0,8035. Sehr wenig löslich in Wasser (CHARON, *A. ch.* [7] **17**, 255).

Äthyl-crotyl-äther $C_6H_{12}O$ = CH_3·CH:CH·CH_2·O·C_2H_5. Flüssig. Kp: 99°. D°: 0,8206 (CHARON, *A. ch.* [7] **17**, 257).

Dicrotyläther $C_8H_{14}O$ = $(CH_3·CH:CH·CH_2)_2O$. Kp: 143—145°. D°: 0,8895 (CHARON, *A. ch.* [7] **17**, 258).

2-Chlor-buten-(2)-ol-(1), β-Chlor-crotylalkohol C_4H_7OCl = CH_3·CH:CCl·CH_2·OH. *B.* Man erwärmt *β.β.γ*-Trichlorbutylalkohol mit der 10—15-fachen Menge Wasser, etwas mehr als der theoretischen Menge Zinkstaub und 2—3 ccm Salzsäure auf dem Wasserbade (GARZAROLLI-THURNLACKH, *A.* **213**, 375). — Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch aus Eis und $CaCl_2$ krystallinisch. Kp: 158,3° (korr.) bei 742,5 mm. Spez. Gew.: 1,1312 bei 15,8°. Ziemlich löslich in Wasser; wird aus der wäßr. Lösung durch K_2CO_3 abgeschieden. Riecht ähnlich wie Allylverbindungen. — Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydiert.

Dicrotylsulfid $C_8H_{14}S$ = $(CH_3·CH:CH·CH_2)_2S$. *B.* Aus Crotylbromid und K_2S (CHARON, *A. ch.* [7] **17**, 261). — Unangenehm riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit. Kp_{80}: 106—108°; Kp: 186—187°. D°: 0,9032.

4. ***2-Methyl-propen-(1)-ol-(1)*** C_4H_8O = $(CH_3)_2C$:CH·OH.

Methyläther des 2-Methyl-propen-(1)-ols-(1), „Methyl-isocrotyl-äther" $C_5H_{10}O$ = $(CH_3)_2C$:CH·O·CH_3. *B.* Aus $(CH_3)_2C$:CHBr und Natriummethylat bei 140° (ELTEKOW, *B.* **10**, 705; Ж. **9**, 163). — Kp: 70—74°. — Zerfällt mit 1%iger Schwefelsäure bei 140° in Isobutyraldehyd und Methylalkohol.

Äthyläther des 2-Methyl-propen-(1)-ols-(1) $C_6H_{12}O$ = $(CH_3)_2C$:CH·O·C_2H_5. *B.* Aus $(CH_3)_2C$:CHBr und C_2H_5·ONa bei 150° (BUTLEROW, *Z.* **1870**, 524). Aus $(CH_3)_2C$:CHCl und C_2H_5·ONa (SCHESCHUKOW, Ж. **16**, 495). — Kp: 92—94°. — Verbindet sich mit

Brom zu $C_6H_{12}OBr_2$ (B.). Zerfällt beim Erhitzen mit 1%iger Schwefelsäure in Isobutyraldehyd und Alkohol (ELTEKOW, *B.* 10, 1902).

5. *2-Methyl-propen-(1)-ol-(3), Isopropenyl-carbinol* $C_4H_8O = CH_2:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei 20—30-stündigem Kochen von 1 Tl. Isobutenylchlorid $CH_2:C(CH_3)\cdot CH_2Cl$ mit $1^1/_2$ Tln. K_2CO_3 und 30 Tln. Wasser; man destilliert die erhaltene Lösung und schüttelt das Destillat mit K_2CO_3, wobei das Isopropenylcarbinol abgeschieden wird, das man über CaO entwässert (SCHESCHUKOW, Ж. 16, 499; *B.* 17 Ref., 414). Bei der Einw. von 10%iger Kalilauge auf Isobutenylchlorid (POGORSHELSKI, *C.* 1905 I, 668). — Kp_{787}: 113,8°. D_0^0: 0,8677 (P.). D^{19}: 0,8574 (SCH.). — Lagert sich in Isobutyraldehyd um unter dem Einfluß von Säuren (SCH.) und in geringem Maße auch beim Erhitzen mit oder ohne wäßr. Pottaschelösung auf 150° (P.). Liefert mit HI tert.-Butyljodid $(CH_3)_3CI$ (SCH.).

Äthyläther des 2-Methyl-propen-(1)-ols-(3) $C_6H_{12}O = CH_2:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus $CH_2:C(CH_3)\cdot CH_2Cl$ und alkoholischem Kali oder Natriumalkoholat (SCH., Ж. 16. 505; *B.* 17 Ref., 413; P., *C.* 1905 I, 668). — Kp_{761}: 87,5—88,5°. D_0^0: 0,7930 (P.).

1-Chlor-2-methyl-propen-(1)-ol-(3) $C_4H_7OCl = CHCl:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von 10%iger Kaliumcarbonatlösung auf $CHCl:C(CH_3)\cdot CH_2Cl$ (P., *C.* 1905 I, 668). — Kp_{756}: 163—164°. D_0^0: 1,1457; D_0^{20}: 1,1292.

1-Brom-2-methyl-propen-(1)-ol-(3) $C_4H_7OBr = CHBr:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Verseifen des Essigsäureesters $CHBr:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ mit Alkali (P., *C.* 1905 I, 797). — Kp_{752}: 181—183°. D_0^0: 1,5611; D_0^{19}: 1,5406.

4. Alkohole $C_5H_{10}O$.

1. *Penten-(1)-ol-(3), Vinyl-äthyl-carbinol* $C_5H_{10}O = CH_2:CH\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acrolein und Zinkdiäthyl (WAGNER, Ж. 16, 319; *B.* 17 Ref., 316). Aus Acrolein und Äthylmagnesiumbromid in Äther (KOHLER, *Am.* 38, 525). — Flüssig. Riecht nach Allylalkohol, aber nicht so stechend. Kp: 114—114,5°. Spez. Gew.: 0,856 bei 0°, 0,840 bei 19,5°/0°. — Nimmt direkt Brom auf unter Bildung von $C_5H_{10}Br_2O$ (W.). Wird von $KMnO_4$ zu $C_5H_9(OH)_3$ oxydiert; daneben entstehen Ameisensäure, Propionsäure, Propionylameisensäure, Oxalsäure, Propionaldehyd und Vinyläthylketon (?) (WAGNER, *B.* 21, 3349).

2. *Penten-(1)-ol-(4), Methyl-allyl-carbinol* $C_5H_{10}O = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Beim Auftropfen von Acetaldehyd, gelöst in Allyljodid, auf Zinkspäne unter Kühlung (WAGNER, KUWSCHINOW, *B.* 21, 3350; 27, 2434). — Kp_{750}: 115—116°. D^0: 0,852; D_0^{20}: 0,834. Löslich in 8 Tln. Wasser (W., K., *B.* 27, 2434). — Wird durch $KMnO_4$ zu $C_5H_9(OH)_3$ oxydiert; daneben entstehen Ameisensäure, Essigsäure und Acetaldehyd (W., K., *B.* 21, 3350).

3. *Penten-(1)-ol-(5), β-Allyl-äthylalkohol* $C_5H_{10}O = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Allylessigester oder aus α-Allylacetessigester durch Natrium und Alkohol (BOUVEAULT, BLANC, *Bl.* [3] 31, 1215; D. R. P. 164294; *C.* 1905 II, 1701). Entsteht neben anderen Verbindungen bei der Zers. des salpetrigsauren Salzes des Pentamethylendiamins (DEMJANOW, DOJARENKO, *B.* 40, 2590; vgl. auch DE., *B.* 27 Ref., 197). — Farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 139—142°. D_4^0: 0,863 (BOUV., BL.). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Bernsteinsäure (DE., DO.).

4. *Penten-(2)-ol-(4), Methyl-propenyl-carbinol* $C_5H_{10}O = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Crotonaldehyd und Methylmagnesiumjodid in Äther (GRIGNARD, *C.* 1901 II, 622). — Kp_{150}: 79—80°; Kp_{735}: 120—122°. D^0: 0,8506; $D^{9,4}$: 0,8428. $n_D^{9,4}$: 1,43362.

3-Chlor-penten-(2)-ol-(4) $C_5H_9OCl = CH_3\cdot CH:CCl\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Methyltrichlorpropylcarbinol $CH_3\cdot CHCl\cdot CCl_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ mit Eisenpulver und Essigsäure (von 40%) oder mit Zinkstaub und verdünnter Salzsäure (GARZAROLLI-THURNLACKH, *A.* 223, 154). — Durchdringend riechende Flüssigkeit. Kp: 158—159° bei 724,4 mm. Spez. Gew.: 1,08821 bei 14,1°. Sehr wenig löslich in Wasser, reichlich in CS_2, $CHCl_3$ und Äther. — Nimmt Brom auf unter Bildung eines höchst unbeständigen Additionsproduktes. Liefert bei der Oxydation mit Chamäleonlösung CO_2 und Essigsäure.

5. *2-Methyl-buten-(1)-ol-(1)* $C_5H_{10}O = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot OH$.

Äthyläther des 2-Methyl-buten-(1)-ols-(1) $C_7H_{14}O = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Bromamylen, das aus dem Dibromid des käuflichen Amylens mit alkoh. Kalilauge bei 40—50° bereitet war, durch Erhitzen mit alkoh. Kali auf 150° (ELTEKOW, Ж. 9, 173; *B.* 10, 706). — Kp: 111—114°. — Geht beim Erhitzen mit 1%iger Schwefelsäure auf 130—140° in Alkohol und den Aldehyd der Methyläthylessigsäure über.

6. *2-Methyl-buten-(1)-ol-(3), Methyl-isopropenyl-carbinol, α.β-Dimethyl-allylalkohol* $C_5H_{10}O = CH_2:C(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Entsteht bei 2—3-wöchigem Stehen von $CH_3\cdot CHCl\cdot C(CH_3):CH_2$ (durch Einleiten von Chlor in Trimethyläthylen bereitet) mit 15 Vol. Wasser (Kondakow, Ж. 17, 296; *B.* 18 Ref., 661); man schüttelt die wäßr. Schicht mit K_2CO_3 und hebt den gebildeten Alkohol ab. — Flüssig. Kp: 115—117°. Spez. Gew.: 0,8571 bei 0°, 0,8419 bei 20,5°. — Wird durch Schwefelsäure in das isomere Methylisopropylketon umgewandelt. Verbindet sich in Gegenwart von etwas HCl sehr langsam mit Wasser zu Trimethyläthylenglykol $C_5H_{12}O_2$ (K., Ж. 20, 32; *B.* 21 Ref., 183).

7. *2-Methylol-buten-(1), β-Äthyl-allylalkohol* $C_5H_{10}O = CH_2:C(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei 25-stündigem Erwärmen von $CH_2:C(C_2H_5)\cdot CH_2Cl$ mit 2%iger K_2CO_3-Lösung (Kondakow, Ж. 20, 152; *B.* 21 Ref., 440). — Flüssig. Kp: 133—134,5°. Spez. Gew.: 0,8714 bei 0°, 0,8682 bei 18°. — Gibt beim Erwärmen mit Schwefelsäure (von 1%) $CH_3\cdot CH(C_2H_5)\cdot CHO$. Bei der Oxydation mit einer verd. Chamäleonlösung entstehen α-Äthylacrolein, Acetaldehyd und Propionaldehyd, $C_5H_9(OH)_3$, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Glykolsäure usw. (K., Ж. 23, 186; *B.* 24 Ref., 668).

8. *2-Methyl-buten-(2)-ol-(1), β.γ-Dimethyl-allylalkohol, Tiglylalkohol* $C_5H_{10}O = CH_3\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Im Gemisch mit $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$, beim Behandeln von Tiglinaldehyd C_5H_8O mit Essigsäure und Eisen (Herzig, *M.* 3, 123; Lieben, Zeisel, *M.* 7, 55). — Nicht in reinem Zustande bekannt. — Liefert bei der Einw. von Brom und nachfolgendem Kochen mit Wasser $CH_3\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$ und Tiglinaldehyd.

9. *2-Methyl-buten-(2)-ol-(3)* $C_5H_{10}O = (CH_3)_2C:C(OH)\cdot CH_3$.

Isobutyläther des 2-Methyl-buten-(2)-ols-(3) $C_9H_{18}O = (CH_3)_2C:C(O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2)\cdot CH_3$. *B.* Durch Eintragen der Verbindung $(CH_3)_2CCl\cdot CHCl\cdot O\cdot C_4H_9$ in überschüssiges $CH_3\cdot MgBr$ in Äther (Henry, *C. r.* 144, 310; *C.* 1907 II, 446; *R.* 26, 423). — Farblose Flüssigkeit von sehr starkem pinakolinähnlichem Geruch. Kp: 160—161° (korr.). D^{20}: 0,7952. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Petroläther, Chloroform usw. n: 1,41692.

10. *2-Methyl-buten-(2)-ol-(4), γ.γ-Dimethyl-allylalkohol* $C_5H_{10}O = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von β-Brom-α.α-dimethyl-butyrolacton mit einer wäßr. Lösung von 2 Mol. K_2CO_3 (unter CO_2-Abspaltung), neben β-Oxy-α.α-dimethyl-butyrolacton (Courtot, *Bl.* [3] 35, 660). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{24}: 65°; Kp: 140°. — Wird durch $KMnO_4$ zu Aceton und Glyoxylsäure bezw. Oxalsäure oxydiert.

Äthyläther des 2-Methyl-buten-(2)-ols-(4) $C_7H_{14}O = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Als Hauptprodukt neben Methyldivinyl bei der Einw. von alkoholischem Alkali auf 2,4-Dibrom-2-methylbutan (Ipatjew, *J. pr.* [2] 59, 523). — Flüssigkeit. Kp: 120,5—121,5°. D: 0,8079. — Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht ein Aldehyd.

11. *2-Methyl-buten-(3)-ol-(2), Dimethyl-vinyl-carbinol, α.α-Dimethyl-allylalkohol, Isoprenalkohol* $C_5H_{10}O = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid bezw. Bromid und K_2CO_3-Lösung (Gadziatzki, *J.* 1887, 700; Kondakow, *C.* 1890 I, 311; Mokiewski, *C.* 1900 II, 331). — Kp: 98—99° (G.). D_0^0: 0,8242; D_0^0: 0,8415 (M.). — Liefert ein Dibromid (G., K.).

12. *Alkohol* $C_5H_{10}O = C_5H_9(OH)$. *B.* Man erwärmt eine Lösung von Pentaerythrittribromhydrin in Eisessig 1—2 Stunden lang mit Zinkspänen und Zinkstaub auf 100° (Rave, Tollens, *A.* 276, 66). — Öl. Kp: 120—128°. — Addiert in der Kälte Brom.

5. Alkohole $C_6H_{12}O$.

1. *Hexen-(1)-ol-(4), Äthyl-allyl-carbinol* $C_6H_{12}O = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Zinkspänen, Allylbromid und Propionaldehyd in Äther (Fournier, *Bl.* [3] 11, 124). — Flüssig. Kp: 130—132°. D^{18}: 0,843.

2. *Hexen-(1)-ol-(5), Methyl-allylomethyl-carbinol, Diallyl-monohydrat* $C_6H_{12}O = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Allylaceton $C_3H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ mit Natriumamalgam (Crow, *A.* 201, 42). Man erhitzt 30 g Natrium auf 120° und läßt ein Gemisch von 20 g γ-Bromallylaceton, $CH_2:CBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, und 50 g Alkohol dazufließen (Gardner, Perkin, *Soc.* 91, 851). Aus Diallylmono- oder dihydrojodid und Ag_2O (Wurtz, *A. ch.* [4] 3, 173). Aus dem zugehörigen Acetat und Kali (W.). — Flüssig. Kp: 138—139° (C.); Kp: gegen 140° (W.); Kp_{760}: 140° (G., P.). D^0: 0,8614 (W.); D_{12}^{12}: 0,842 (C.). Wenig löslich in Wasser. — Chromsäuremischung oxydiert zu Allylaceton (G., P.) bezw. Essigsäure (Sorokin, *J. pr.* [2] 23, 21). Liefert mit HBr hauptsächlich 2,5-Dibromhexan (Schramm, *B.* 30, 636). Mit Brom entsteht ein unbeständiges Dibromid (C.).

3. ***Hexen-(2)-ol-(4), Äthyl-propenyl-carbinol*** $C_6H_{12}O = CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Äthylmagnesiumbromid und Crotonaldehyd in Äther (REIF, *B.* 39, 1603; 41, 2739, 2742). — Flüssigkeit von starkem Geruch. Kp_{128}: 85—87°; Kp: 133—135° (R.); Kp_{749}: 134,5—135,5° (BRÜHL, *B.* 41, 3713). D°: 0,8521; D_4^{22}: 0,8409 (R.); $D_4^{14,7}$: 0,84697 (BR.). $n_\alpha^{14,7}$: 1,43417; $n_\beta^{14,7}$: 1,43688; $n_\gamma^{14,7}$: 1,44948 (BR.); n_D^{22}: 1,4312 (R.). — Gibt beim Erhitzen mit $KHSO_4$ Hexadien-(2.4) (R.).

Methyläther des Hexen-(2)-ols-(4) $C_7H_{14}O = CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-hexen-(2) und methylalkoh. Kalilauge unter Druck bei 120° (REIF, *B.* 39, 1604; 41, 2742). — Flüssig. Kp: 110—113°.

4. ***2-Methyl-penten-(2)-ol-(1)*** $C_6H_{12}O = C_2H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Entsteht neben Methylpropylcarbincarbinol $C_6H_{13}(OH)$ u. a. Körpern bei 4-wöchigem Stehen von Methyläthylacrolein $C_6H_{10}O$ mit Eisenfeile und Essigsäure (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 28). — Ist nicht frei von Methylpropylcarbincarbinol erhalten worden. Unterscheidet sich von diesem dadurch, daß es direkt Brom aufnimmt. Das gebildete Bromid $C_6H_{12}Br_2O$ zerfällt bei der Destillation mit Wasser in $C_6H_{11}(OH)_3$. Methyläthylacrolein $C_6H_{10}O$ und HBr.

5. ***2-Methyl-penten-(2)-ol-(4)*** $C_6H_{12}O = (CH_3)_2C:CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von β-Brom-α.α-dimethyl-valerolacton mit wäßr. K_2CO_3-Lösung neben β-Oxy-α.α-dimethyl-valerolacton (COURTOT, *Bl.* [3] 35, 664). — Flüssig. Kp_{30}: 65°.

Äthyläther des 2-Methyl-penten-(2)-ols-(4) $C_8H_{16}O = (CH_3)_2C:CH \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von alkoh. Kalilauge auf 2.4-Dibrom-2-methyl-pentan (IPATJEW, *J. pr.* [2] 59, 536). — Kp: 124—126°. D_0^0: 0,8084.

6. ***2-Methyl-penten-(2)-ol-(5)*** $C_6H_{12}O = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Man erhitzt 5-Chlor-2-methyl-penten-(2) mit Kaliumacetat und etwas Eisessig im Rohr auf 150° und verseift das Reaktionsprodukt mit KOH (VAN AERDE, *C.* 1909 I, 832; *R.* 28, 172). — Farblose, terpentinartig riechende Flüssigkeit. Kp_{771}: 157—158°. D_{20}^{20}: 0,8615. n_D: 1,44416.

7. ***2-Methyl-penten-(3)-ol-(2), Dimethyl-propenyl-carbinol*** $C_6H_{12}O = CH_3 \cdot CH:CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Aus Crotonsäurechlorid und Zinkdimethyl (PAWLOWSKI, *J.* 1872, 349). Aus Äthylidenaceton und $CH_3 \cdot MgBr$ (KOHLER, *Am.* 38, 526) oder $CH_3 \cdot MgI$ in äquimolekularer Menge in Äther; man zersetzt die Reaktionsmasse mit eiskalter, schwach ammoniakalischer NH_4Cl-Lösung (GRY, *Bl.* [4] 3, 378). — Farblose bewegliche Flüssigkeit (G.). — Kp: 110—115° (P.), 112° (K.). Siedet bei gewöhnlichem Druck unter geringer Zers. (G.). Kp_{145}: 79—80° (G.). D°: 0,8514; D_4^{20}: 0,8347 (G.). n_D^{20}: 1,4302 (G.). — Liefert bei der Einw. von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid anscheinend Trimethylallen $CH_3 \cdot CH:C:C(CH_3)_2$ (G.).

8. ***2-Methyl-penten-(4)-ol-(2), Dimethyl-allyl-carbinol*** $C_6H_{12}O = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Aus Aceton, Allyljodid und Zink (M. und A. SAIZEW, *A.* 185, 151, 175; COURTOT, *Bl.* [3] 35, 978). Man läßt ein Gemisch von Allylhalogenid und Aceton auf Mg in Äther einwirken (JAWORSKI, *C.* 1908 II, 1412; 1909 I, 856; *B.* 42, 436). — Campherartig riechende Flüssigkeit. Kp: 119,5° (korr.). Spez. Gew.: 0,8438 bei 0°, 0,8307 bei 18°/0° (M. und A. S.). Ausdehnungskoeffizient: M. und A. S. Spez. Gew.: 0,8462 bei 0°; Ausdehnungskoeffizient, Molekularrefraktion: KANNONIKOW, Dissertation, Kasan [1880], 80. In Wasser wenig löslich (M. und A. S.). Kryoskopisches Verhalten: W. BILTZ, *Ph. Ch.* 29, 257. Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 895,2 Cal. (SUBOW, *C.* 1903 II, 1415). — Verbindet sich mit Wasser zu einem Hydrat $C_6H_{12}O + H_2O$, das bei 116° bis 117° siedet. — Chromsäurelösung oxydiert zu Ameisensäure, Aceton und β-Oxyisovaleriansäure $C_5H_{10}O_3$; mit überschüssiger Chromsäure entstehen CO_2, Essigsäure und Aceton (M. und A. S.). Chamäleonlösung liefert mehr β-Oxyisovaleriansäure und daneben Ameisensäure und Oxalsäure (SCHIROKOW, *J. pr.* [2] 23, 205). Liefert beim Erhitzen mit sehr verdünnter Schwefelsäure auf 100° einen Kohlenwasserstoff C_6H_{10} und beim Erhitzen damit auf 120—150° hauptsächlich einen Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ (NIKOLSKY, A. S., *Ж.* 15, 132; *J. pr.* [2] 27, 380). Bei der Einw. von Isopropyljodid und Zink entsteht 2.6-Dimethyl-hepten-(3)-ol-(6) (?) (DIJEW, *J. pr.* [2] 27, 377; PUTOCHIN, *B.* 16 Ref., 2285; KONONOWITZ, *J. pr.* [2] 30, 399).

9. ***3-Methyl-penten-(2)-ol-(1)*** $C_6H_{12}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot CH_2 \cdot OH$.

Äthyläther des 3-Methyl-penten-(2)-ols-(1) $C_8H_{16}O = (CH_3)(C_2H_5)C:CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von alkoh. Kalilauge auf 1.3-Dibrom-3-methyl-pentan (neben Äthyldivinyl) (IPATJEW, *J. pr.* [2] 59, 534). — Kp: 141—143°. D_0^0: 0,8208.

10. ***3-Methyl-penten-(2)-ol-(4)*** $C_6H_{12}O = CH_3 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus Tiglinaldehyd und Methylmagnesiumbromid in Äther (ABELMANN, *B.* 40, 4589). — Flüssigkeit von starkem, etwas stechendem Geruch. Kp: 139—141°.

11. *2.2-Dimethyl-buten-(3)-ol-(1)* $C_6H_{12}O = CH_2:CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion des Dimethylvinylessigsäureäthylesters mit Natrium und Alkohol (COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 121). — Flüssig. Kp: 130—131°.

12. *2.3-Dimethyl-buten-(1)-ol-(3), Dimethyl-isopropenyl-carbinol* $C_6H_{12}O = (CH_3)_2C(OH)\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Bei 5—6-tägigem Erhitzen im Rohr von (1 Vol.) der aus Tetramethyläthylen und Chlor erhältlichen Verbindung $C_6H_{11}Cl$ mit (10—15 Vol.) Wasser (CHUPOTSKY, MARIUZA, Ж. **21**, 432; *B.* **22** Ref., 760). Durch Einw. von 2 Mol. Methylmagnesiumjodid auf 1 Mol. Methacrylsäureäthylester in Gegenwart von Äther bei etwa 20°, Zersetzen des Reaktionsprod. mit Wasser und Wasserdampfdestillation (BLAISE, COURTOT, *C. r.* **140**, 371; COU., *Bl.* [3] **35**, 978). Durch Einw. von 2 Mol. $NaHCO_3$ auf $\beta.\gamma$-Dibrom-$\alpha.\alpha.\beta$-trimethyl-buttersäure bei 0° (unter Umlagerung usw.) (COU., *Bl.* [3] **35**, 970). — Bewegliche Flüssigkeit. F: —17°. Kp: 118°(COU.); Kp: 117,5—118° (CH., M.). Spez. Gew.: 0,8560 bei 0°, 0,8416 bei 19,5° (CH., M.). — Liefert beim Erhitzen mit verd. Säuren Diisopropenyl $[CH_2:C(CH_3)\text{-}]_2$ (CH., M.; COU.)

13. *Alkohol* $C_6H_{12}O = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ oder $HO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$.

Chlorderivat $C_6H_{11}OCl = CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ oder $CH_2Cl\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Eintröpfeln eines Gemisches aus 150 g Epichlorhydrin und 273 g Allyljodid auf Zink bei 0° (LOPATKIN, *J. pr.* [2] **30**, 390). — Flüssig. Kp: 183—187°. D^{22}_{22}: 1,0321; D^{22}_{4}: 1,03031. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther. n_α: 1,45816; n_D: 1,46076; n_β: 1,46746. Schwärzt sich am Lichte. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Chloroxyvaleriansäure $C_5H_9ClO_3$.

14. *Hexenylalkohol* $C_6H_{12}O$ *mit unbekannter Struktur der Kohlenstoffkette. B.* Bei der trocknen Destillation von Glycerinkalk (DESTREM, *A. ch.* [5] **27**, 50, 58). $3C_3H_6O_3Ca + H_2O = C_6H_{12}O + 3CaCO_3 + H_2$. — *Darst.* Man leitet die Destillationsprodukte durch stark abgekühlte Vorlagen, hebt die hier gebildeten Ölschichten von der wäßrigen Schicht ab, destilliert letztere aus dem Wasserbade und versetzt den Rückstand mit K_2CO_3, wodurch ein Öl abgeschieden wird. Alle Ölschichten, sowie das Destillat werden vereinigt und mit $NaHSO_3$ geschüttelt. Man läßt einige Stunden stehen, hebt dann die ungelöste Ölschicht ab, filtriert die gefällten Disulfitsalze ab und neutralisiert die filtrierte Disulfitlösung mit K_2CO_3, wodurch noch etwas Öl abgeschieden wird. Das mit $NaHSO_3$ nicht verbindbare Öl wird über K_2CO_3 entwässert und dann fraktioniert. Erst geht Methylalkohol über, dann Äthyl- und hierauf Hexenylalkohol. — Lebhaft und durchdringend nach Allylalkohol und Pfefferminzöl riechende Flüssigkeit. Kp: 137° bei 765 mm. Spez. Gew.: 0,891 bei 10°. Löslich in 10 Tln. Wasser bei 10°. Mischbar mit Alkohol und Äther. — Wird von Natriumamalgam nicht verändert. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Brenzterebinsäure (?) $C_6H_{10}O_2$. — $NaO\cdot C_6H_{11}$. Gelbe, gelatinöse, durchscheinende Masse.

Dihexenyläther $C_{12}H_{22}O = (C_6H_{11})_2O$. *B.* Aus Hexenyljodid $C_6H_{11}I$ (S. 219) und HgO; aus Natriumhexenylat $C_6H_{11}\cdot ONa$ und Hexenyljodid (D., *A. ch.* [5] **27**, 70). — Nach Rettich riechendes Öl. Kp: 116—118°. Unlöslich in Wasser.

Hexenylschwefelsäure $C_6H_{12}O_4S = C_6H_{11}\cdot O\cdot SO_3H$. — $Ba(C_6H_{11}O_4S)_2$. Blättchen. Sehr leicht löslich in heißem Wasser (D., *A. ch.* [5] **27**, 71).

Chlorhexenylalkohol $C_6H_{11}OCl$. *B.* Aus Hexenylalkoholdichlorid $C_6H_{12}OCl_2$ (S. 414) und KOH bei 100° im Rohr (D., *A. ch.* [5] **27**, 62). — Öl. Kp: 185—187°. In Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Äther.

Dihexenylsulfid $C_{12}H_{22}S = (C_6H_{11})_2S$. *B.* Aus Hexenyljodid (S. 219) und K_2S (D., *A. ch.* [5] **27**, 67). — Widerlich riechendes Öl. Kp: 168—170°. Leichter als Wasser und darin sehr wenig löslich. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. Löst sich unzersetzt und mit kastanienbrauner Farbe in konz. Schwefelsäure.

6. Alkohole $C_7H_{14}O$.

1. *Hepten-(1)-ol-(2)* $C_7H_{14}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH):CH_2$.

Methyläther des Hepten-(1)-ols-(2) $C_8H_{16}O = C_5H_{11}\cdot C(O\cdot CH_3):CH_2$. *B.* Durch Erhitzen von β-Methoxy-β-n-amyl-acrylsäure auf 150—175° (MOUREU, *C. r.* **138**, 287; *Bl.* [3] **31**, 522). — Flüssig. Kp: 144,5° (korr.). D^0_4: 0,8252; $D^{18,5}_4$: 0,8148. $n^{18,5}_D$: 1,4284. — Wird durch verd. Schwefelsäure leicht unter Bildung von Methyl-n-amyl-keton verseift. Liefert bei der Einw. von salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in wäßr. Alkohol das Semicarbazon dieses Ketons.

Äthyläther des Hepten-(1)-ols-(2) $C_9H_{18}O = C_5H_{11}\cdot C(O\cdot C_2H_5):CH_2$. *B.* Analog dem Methyläther (M., *C. r.*, **138**, 287; *Bl.* [3] **31**, 523). — Flüssig. Kp: 161—161,5° (korr.). D_0^0: 0,822; $D_0^{14,5}$: 0,8125. $n_D^{14,5}$: 1,4274. — Verhält sich dem Methyläther analog.

Propyläther des Hepten-(1)-ols-(2) $C_{10}H_{20}O = C_5H_{11}\cdot C(O\cdot C_3H_7):CH_2$. *B.* Analog dem Methyläther (M., *C. r.* **138**, 287; *Bl.* [3] **31**, 524). — Flüssig. Kp: 181—182° (korr.). D_0^0: 0,8342; $D_0^{14,5}$: 0,8223. $n_D^{14,5}$: 1,4304. — Verhält sich dem Methyläther analog.

2. ***Hepten-(2)-ol-(4), Propenyl-propyl-carbinol*** $C_7H_{14}O = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Propylmagnesiumbromid und Crotonaldehyd in Äther (Reif, *B.* **39**, 1604). — Flüssig. Kp_{100}: 104—105°; Kp: 152—154°. D^0: 0,8539; D_4^{20}: 0,8445. n_D^{20}: 1,4373 (Reif, *B.* **41**, 2743).

3. ***2-Methyl-hexen-(4)-ol-(3), Propenyl-isopropyl-carbinol*** $C_7H_{14}O = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isopropylmagnesiumhalogenid und Crotonaldehyd (Reif, *B.* **41**, 2739, 2743). — Kp_{105}: 92—94°; Kp: 139—140°. D^0: 0,8496; D_4^{20}: 0,8426. n_D^{20}: 1,438.

4. ***2-Methyl-hexen-(5)-ol-(2)*** $C_7H_{14}O = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2OH$. *B.* Aus Allylessigsäureäthylester und Methylmagnesiumjodid in Äther (Perkin, Pickles, *Soc.* **87**, 657). Aus Allylaceton und Methylmagnesiumjodid in Äther (Harries, Langheld, *A.* **343**, 347). — Flüssig. Kp_{18}: 57° (H., L.); Kp: 142,5° (P., P.). Riecht terpineolartig. Etwas löslich in Wasser (P., P.).

Ozonid $C_7H_{14}O_4$. *B.* Aus 2-Methylhexen-(5)-ol-(2) in Chloroform mittels Ozons unter starker Kühlung (H., L., *A.* **343**, 347). — Flüssig. $D^{22,5}$: 1,0703.

5. ***2-Methyl-hexen-(5)-ol-(3), Allyl-isopropyl-carbinol*** $C_7H_{14}O = (CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Man tröpfelt eine Lösung von 32 g Isobutyraldehyd und 54 g Allylbromid in 90 g absolutem Äther auf 35 g im Wasserbade erhitzte, feine Zinkspäne (Fournier, *Bl.* [3] **11**, 359). — Flüssig. Kp: 139—141°. D^{15}: 0,846. n_D: 1,435.

Allylisopropylcarbinol-schwefelsäure $C_7H_{14}O_4S = (CH_3)_2CH\cdot CH(C_3H_5)\cdot O\cdot SO_3H$. *B.* Durch Eintröpfeln von 10 g Allylisopropylcarbinol (auf —15° abgekühlt) in 50 g Schwefelsäure (D: 1,84) von —15° (Fournier, *Bl.* [3] **15**, 887). — $Ba(C_7H_{13}O_4S)_2 + 5H_2O$ (im Vakuum). Sehr zerfließliche Tafeln. Zersetzt sich beim Erwärmen.

6. ***2-Methyl-hexenol*** $C_7H_{14}O$ ***unsicherer Konstitution.*** *B.* Bei der Destillation von 2-Methyl-hexandiol-(2.6) $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ unter Atmosphärendruck (Franke, Kohn, *M.* **28**, 1012). — Dünnflüssiges, unangenehm riechendes Öl. Kp: 173° (unkorr.).

7. ***3-Methyl-hexen-(2)-ol-(4)*** $C_7H_{14}O = CH_3\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Tiglinaldehyd und Äthylmagnesiumbromid in Äther (Abelmann, *B.* **40**, 4590). — Flüssigkeit von starkem, stechendem Geruch. Kp_{30}: 154—155°.

8. ***3-Methyl-hexen-(3)-ol-(2)*** $C_7H_{14}O = CH_3\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyläthylacrolein und Methylmagnesiumjodid in Äther (Grignard, *C.* **1901** II, 622). — Kp_{25}: 89°. D^0: 0,8768; $D_4^{9,5}$: 0,8678. $n_D^{9,5}$: 1,44874.

9. ***3-Methyl-hexen-(4)-ol-(3), Methyl-äthyl-propenyl-carbinol*** $C_7H_{14}O = CH_3\cdot CH:CH\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Äthylidenaceton und $C_2H_5\cdot MgBr$ in Äther (Grey, *Bl.* [4] **3**, 379). — Farblose, angenehm fruchtartig riechende Flüssigkeit. Kp_{60}: 72—73°. D^0: 0,8471; $D_4^{12,5}$: 0,8360. $n_D^{12,5}$: 1,4268. Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. — Liefert bei der Einw. von Essigsäureanhydrid den Kohlenwasserstoff $CH_3\cdot CH:C:C(CH_3)\cdot C_2H_5$ (?).

10. ***3-Methyl-hexen-(5)-ol-(3), Methyl-äthyl-allyl-carbinol*** $C_7H_{14}O = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Man tröpfelt ein Gemisch aus 300 g Methyläthylketon und 750 g Allyljodid bei 0° auf gekörntes Zink und destilliert nach einem Tage im Dampfstrom (Saizew, *Ж.* **24**, 469). — Flüssig. Kp: 139°. D^0: 0,85865; D^{20}: 0,84315. Kryoskopisches Verhalten: W. Biltz, *Ph. Ch.* **29**, 257. Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1060,7 Cal. (Subow, *C.* **1903** II, 1415).

11. ***3-Äthyl-penten-(2)-ol-(1)*** $C_7H_{14}O = (C_2H_5)_2C:CH\cdot CH_2\cdot OH$. **Äthyläther des 3-Äthyl-penten-(2)-ols-(1)** $C_9H_{18}O = (C_2H_5)_2C:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1.3-Dibrom-3-äthyl-pentan und alkoholischer Kalilauge (neben Diäthylallen) (Ipatjew, *J. pr.* [2] **59**, 530). — Kp: 156—158°. D_0^0: 0,8290.

12. ***2.2-Dimethyl-penten-(3)-ol-(1)*** $C_7H_{14}O = CH_3\cdot CH:CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion des Dimethylpropenylessigsäureäthylesters mittels Natriums und Alkohols (Courtot, *Bl.* [3] **35**, 222). — Zähe Flüssigkeit. Kp: 150°.

13. ***2.4-Dimethyl-penten-(1)-ol-(4)*** $C_7H_{14}O = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Bei der Destillation von 2.4-Dimethyl-pentandiol-(2.4) für sich (Lemaire, *C.* **1909** I, 1962; *R.* **29**, 73), oder in Gegenwart von wenig verd. Schwefelsäure (Franke, Kohn, *M.* **28**,

1002). — Öl. Kp: 132° (F., K.). — Gibt mit $KMnO_4$ Aceton, Diacetonalkohol (?) und das Lacton der α.γ-Dioxy-α.γ.γ-trimethyl-buttersäure (F., K.).

14. *2.4-Dimethylpenten-(2)-ol-(4)* $C_7H_{14}O = (CH_3)_2C:CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus Mesityloxyd und Methylmagnesiumjodid in Äther (von Fellenberg, *B.* 37, 3578). Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf β.β-Dimethylacrylsäureäthylester in Äther bei 0° (Blaise, Courtot, *C. r.* 140, 372; C., *Bl.* [3] 35, 984). — Flüssigkeit von campherartigem Geruch. Kp: 138° (C.); Kp_{14}: 46° (v. F.). $D_4^{22,5}$: 0,8397 (v. F.). $n_D^{22,5}$: 1,44009 (v. F.). — Geht bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck über Natrium in 2.4-Dimethylpentadien-(1,3) $(CH_3)_2C:CH\cdot C(CH_3):CH_2$ über. Beim Erhitzen mit Eisessig-Schwefelsäure entsteht das Dimere $C_{14}H_{24}$ dieses Kohlenwasserstoffes (s. S. 265, No. 8) (v. F.: vgl. Lemaire, *C.* 1909 I, 1982; *R.* 29, 53).

15. *2.2.3-Trimethyl-buten-(3)-ol-(1)* $C_7H_{14}O = CH_2:C(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von Dimethylisopropenylessigsäureäthylester mittels Natriums und Alkohols (Courtot, *Bl.* [3] 35, 302). — Bewegliche Flüssigkeit. Kp: 152°.

7. Alkohole $C_8H_{16}O$.

1. *Octen-(1)-ol-(2)* $C_8H_{16}O = CH_2:C(OH)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$.

Methyläther des Octen-(1)-ols-(2) $C_9H_{18}O = CH_2:C(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_{13}$. *B.* Durch Erhitzen von β-Methoxy-β-n-hexyl-acrylsäure (Moureu, *C. r.* 138, 287; *Bl.* [3] 31, 524). — Flüssig. Kp: 166—168° (korr.). D_0^0: 0,8298; D_0^{20}: 0,8170. n_D^{20}: 1,4309. — Wird von verd. Schwefelsäure zu Methyl-hexyl-keton verseift.

2. *Octen-(2)-ol-(8)* $C_8H_{16}O = CH_3\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei der Zers. des Nitrits des Oktamethylendiamins $H_2N\cdot[CH_2]_8\cdot NH_2$ (Löbl, *M.* 24, 398). — Kp: zwischen 187° und 193°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther. — Addiert in Chloroformlösung leicht 1 Mol. Brom. Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Essigsäure und Adipinsäure.

3. *2-Methyl-hepten-(2)-ol-(6)* $C_8H_{16}O = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$.

a) *Inaktive Form* $C_8H_{16}O = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 2-Methyl-hepten-(2)-on-(6) mit absolutem Alkohol und Natrium (Wallach, *A.* 275, 171). Entsteht neben Geraniumsäure beim Kochen von Geraniumsäurenitril mit alkoholischem Kali (Tiemann, Semmler, *B.* 26, 2720). Geraniol wird 8 Stunden lang mit alkoholischer Kalilauge im Autoklaven erhitzt (Tiemann, *B.* 31, 2989; vgl. Barbier, *C. r.* 126, 1423; 128, 110). — Flüssig. Kp: 174—176°; D: 0,85; n_D: 1,44889 (W.). Kp: 175°; D^{20}: 0,8545; n_D^{20}: 1,4505 (T., S.). Kp_{15}: 83—86°; Kp: 175—176°; D^{22}: 0,8531; n_D: 1,4503 (T.). Kp_{16}: 74—75° (Rupe, Schlochoff, *B.* 38, 1499). — Nimmt direkt Brom auf (B.). Wandelt sich beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in ein isomeres Oxyd (s. Syst. No. 2362) um (W.).

Ozonid $C_8H_{16}O_4$. *B.* Beim Einleiten von Ozon in eine stark gekühlte Lösung von 2-Methyl-hepten-(2)-ol-(6) in Chloroform (Harries, Langheld, *A.* 343, 346). — Öl. $D^{22,5}$: 1,0992.

b) *Aktive Form* $C_8H_{16}O = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *V.* Im Linaloeöl (Schimmel & Co., *C.* 1909 I, 22). — Kp: 178—180°; Kp_9: 58—59°. D^{15}: 0,8579. $n_D^{?}$: 1,44951. α_D: —1° 34′.

4. *2-Methylhepten-(5)-ol-(3)* (?) $C_8H_{16}O = (CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_3$ (?). *B.* Aus dem entsprechenden Methylheptenon $C_8H_{14}O$ durch Reduktion mit Natrium und feuchtem Äther (Wallach, H. Meyer, Mittelstenscheid, *A.* 319, 113; vgl. W., *B.* 30, 2804). — Flüssig. Kp: 166—167°. D^{20}: 0,845. n_D^{20}: 1,44234. — Wird beim Kochen mit verd. Schwefelsäure kaum verändert.

5. *2-Methylhepten-(5)-ol-(4), Propenyl-isobutyl-carbinol* $C_8H_{16}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH:CH\cdot CH_3$. *B.* Aus Crotonaldehyd und Isobutylmagnesiumhalogenid (Reif, *B.* 41, 2739, 2743). — Flüssigkeit von ein wenig fadem Geruch. D^0: 0,8525; $D_0^{?}$: 0,8389. n_D^{20}: 1,4395.

6. *2-Methylhepten-(6)-ol-(4), Allyl-isobutyl-carbinol* $C_8H_{16}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Auftröpfeln einer Lösung von 25 g Valerianaldehyd und 40 g Allylbromid in 20 g Äther auf im Wasserbade erhitzte Zinkspäne (Fournier, *Bl.* [3] 11, 360; Wagner, Kuwschinow, *B.* 27, 2435). — Flüssig. Kp: 163° bis 164°; D^{15}: 0,845; n_D: 1,438 (F.). D^0: 0,854; D_0^{17}: 0,834 (W.). — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$, $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$, Isovaleriansäure und Ameisensäure (W., K.).

Allylisobutylcarbinolschwefelsäure $C_8H_{16}O_4S = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(C_3H_5)\cdot O\cdot SO_3H$. *B.* Aus Allylisobutylcarbinol und Schwefelsäure (D: 1,84) bei —15° (FOURNIER, *Bl.* [3] 15, 888). — $Ba(C_8H_{15}O_4S)_2 + 2H_2O$ (im Vakuum). Unbeständige Krystalle.

7. ***3-Methyl-hepten-(6)-ol-(3)*** $C_8H_{16}O = CH_3\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Man zersetzt das Prod. der Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Allylaceton mit Wasser (SAND, SINGER, *A.* 329, 176). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp_{14}: 65°. — Liefert bei sukzessivem Behandeln mit Quecksilberacetat und mit KOH + KI die Verbindung $(CH_3)(C_2H_5)C—O—CH\cdot CH_2\cdot HgI$ mit $CH_2—CH_2$ (Syst. No. 2665).

8. ***4-Methyl-hepten-(1)-ol-(4), Methyl-allyl-propyl-carbinol*** $C_8H_{16}O = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylpropylketon, Allyljodid und Zink (SEMLJANIZIN, *J. pr.* [2] 23, 263). Aus Methylpropylketon, Allylbromid und Mg in Äther (JAWORSKI, *C.* 1908 II, 1412; 1909 I, 856; *B.* 42, 437). — Campherartig riechende Flüssigkeit. Kp: 159—160° bei 748,2 mm; spez. Gew.: 0,8486 bei 0°, 0,8345 bei 20°/0°; Ausdehnungskoeffizient: SE. Spez. Gew.: 0,8506 bei 0°; Ausdehnungskoeffizient, Molekularrefraktion: KANONNIKOW, Dissertation, Kasan [1880]. Kryoskopisches Verhalten: W. BILTZ, *Ph. Ch.* 29, 258. Mol. Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1214,0 Cal. (SUBOW, *C.* 1903 II, 1415). — Wird von verdünnter Chamäleonlösung in der Kälte zu Methylpropylketon, CO_2 und $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oxydiert (SE).

9. ***3-Äthyl-hexen-(5)-ol-(3), Diäthyl-allyl-carbinol*** $C_8H_{16}O = CH_3\cdot CH_2\cdot C(OH)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Diäthylketon, Allyljodid und Zink (SCHIROKOW, SAIZEW, *A.* 196, 113). — Riecht campherartig. Kp: 156° bei 726,7 mm; spez. Gew.: 0,8891 bei 0°, 0,8711 bei 20°/0°. Ausdehnungskoeffizient: SCH., S. Spez. Gew.: 0,8644 bei 0°; Ausdehnungskoeffizient, Molekularrefraktion: KANONNIKOW, Dissertation, Kasan [1880], 83. Kryoskopisches Verhalten: W. BILTZ, *Ph. Ch.* 29, 258. Mol. Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1219,3 Cal. (SUBOW, *C.* 1903 II, 1415). — Wird von Chromsäuregemisch zu Diäthylketon, CO_2, Essigsäure und Propionsäure oxydiert (SCH., S.). Mit $KMnO_4$ entstehen Oxalsäure und $(C_2H_5)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (SCH., *J. pr.* [2] 23, 201).

10. ***2.3-Dimethyl-hexen-(5)-ol-(3), Methyl-isopropyl-allyl-carbinol*** $C_8H_{16}O = (CH_3)_2CH\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Methylisopropylketon, Allyljodid und Zink (SCHRYVER, *Soc.* 63, 1336; WAGNER JUN., *C.* 1901 I, 668). — Farblose Flüssigkeit mit schwachem Terpentingeruch (W.). Kp: 151—153° (SCH.); Kp: 155,6° (korr.) (W.). D_0^{0}: 0,85059; D_0^{20}: 0,85168 (W.). Unlöslich in Wasser.

11. ***2.5-Dimethyl-hexen-(2)-ol-(5)*** $C_8H_{16}O = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Durch trockne Destillation des Pinakons $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)_2$ (HENRY, *C. r.* 143, 500). — Farblose bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem, angenehmem, sehr feinem Geruch. Kp: 165°. Leichter als Wasser. Unlöslich in Wasser. — Addiert lebhaft Brom. Geht bei der Einw. von Acetylchlorid in das Chlorid $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CCl(CH_3)_2$ über.

12. ***2-Methyl-3-äthyl-penten-(1)-ol-(3), Diäthyl-isopropenyl-carbinol*** $C_8H_{16}O = CH_2:C(CH_3)\cdot C(C_2H_5)(OH)\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Äthylmagnesiumjodid auf Methacrylsäureäthylester in Äther, Zersetzen der Reaktionsmasse mit Wasser und Wasserdampfdestillation (BLAISE, COURTOT, *C. r.* 140, 372; C., *Bl.* [3] 35, 982). — Bewegliche Flüssigkeit von campherartigem Geruch. Kp: 152° (C.).

8. Alkohole $C_9H_{18}O$.

1. ***2-Methyl-octen-(6)-ol-(5), Propenyl-isoamyl-carbinol*** $C_9H_{18}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH:CH\cdot CH_3$. *B.* Aus Crotonaldehyd und Isoamylmagnesiumbromid (GRIGNARD, *C.* 1901 II, 622). — Kp_{11}: 89—91°. D^0: 0,8600; D_4^0: 0,8539. n_D^0: 1,44713.

2. ***4-Methyl-octen-(1)-ol-(4), Methyl-butyl-allyl-carbinol*** $C_9H_{18}O = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von feingekörntem Zink auf ein Gemisch von Methyl-butyl-keton und Allyljodid (TALIEW, *C.* 1901 I, 997). — $Kp_{744,7}$: 176° bis 178°. D_0^{20}: 0,84412; D_0^{20}: 0,84497. n_α: 1,43990. Kryoskopisches Verhalten: W. BILTZ, *Ph. Ch.* 29, 258. Mol. Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1378,7 Cal. (SUBOW, *C.* 1903 II, 1415).

3. ***2-Methyl-3-methylen-heptanol-(6)*** $C_9H_{18}O = (CH_3)_2CH\cdot C(:CH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. TIEMANN, SEMMLER, *B.* 30, 439. — *B.* Beim Eintragen von Natrium in eine Lösung von 20 g des entsprechenden Ketons (Thujaketon) in 200 g absoluten Alkohol (WALLACH, *A.* 275, 169). — Flüssig. Kp: 185—187°. D^{21}: 0,848. n_D: 1,4458. — Nimmt direkt Brom auf. Geht durch Erhitzen mit $ZnCl_2$ oder mit

verdünnter Schwefelsäure in ein isomeres Oxyd (s. Syst. No. 2362) über (W., A. 275, 160). $KMnO_4$ oxydiert zu $C_9H_{17}(OH)_3$ (W., B. 30, 425).

4. *2.4-Dimethyl-hepten-(5)-ol-(4), Methyl-isobutyl-propenyl-carbinol* $C_9H_{18}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH:CH \cdot CH_3$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von Äthylidenaceton und Isobutylmagnesiumchlorid (Grey, *Bl.* [4] 3, 380). — Flüssig. Kp_{22}: 68—69°. D^0: 0,8405; D^{25}_4: 0,8281. n_D: 1,4285.

5. *2.4-Dimethyl-hepten-(6)-ol-(4), Methyl-isobutyl-allyl-carbinol* $C_9H_{18}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Methyl-isobutyl-keton, Allyljodid und gepulvertem Zink in Äther (Marko, *C.* 1904 II, 185; *J. pr.* [2] 71, 258). Aus Methyl-isobutyl-keton, Allbromid und Mg in Äther (Bodroux, Taboury, *C. r.* 148, 1677; *Bl.* [4] 5, 813). — Flüssig. Kp_{760}: 173°; D^{0}_{0}: 0,8354; D^{20}_{20}: 0,8365 (M.). Kp_{760}: 180—182°; D^{0}: 0,823 (B., T.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther (M.). n^{20}_D: 1,4443 (B., T.).

6. *2.6-Dimethyl-hepten-(2)-ol-(6)* $C_9H_{18}O = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Aus 2-Methyl-hepten-(2)-on-(6) und Methylmagnesiumjodid in Äther (Sand, Singer, *B.* 35, 3183; Harries, Weil, *B.* 37, 845; Rupe, Schlochoff, *B.* 38, 1500; vgl. Barbier, *C. r.* 128, 110). — Öl. Kp_{14}: 85—86° (S., S.); Kp_{12}: 76—78° (R., Sch.); $Kp_{10,5}$: 73—75°; D^{20}: 0,85496; n^{20}_D: 1,45062 (H., W.). — Gibt mit 25%iger Schwefelsäure 2.6-Dimethyl-heptandiol-(2.6) (R., Sch.). Liefert mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure 2.6-Dibrom-2.6-dimethyl-heptan (H., W.). Geht beim Kochen mit geschmolzener Phosphorsäure in α-Cyclogeraniolen über (H., W.). Liefert bei folgeweiser Einw. von wäßr. Mercuriacetat, KOH und KI zwei isomere Verbindungen $C_9H_{17}OIHg$ (s. Syst. No. 2665) und zwei isomere Verbindungen $C_9H_{19}O_2IHg$ (s. Syst. Nr. 444) (Sa., Si., *B.* 35, 3184; *A.* 329, 167).

Ozonid $C_9H_{18}O_4$. Flüssig. $D^{20,5}$: 1,0603 (Harries, Langheld, *A.* 343, 348).

7. *2.6-Dimethyl-hepten-(3)-ol-(6)* (?) $C_9H_{18}O = (CH_3)_2CH \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$ (?). *B.* Beim Behandeln eines Gemenges von Dimethyl-allyl-carbinol $C_6H_{12}O$ und Isopropyljodid mit Zink (Dijew, *J. pr.* [2] 27, 364, 377; Putochin, *B.* 16 Ref., 2285). Aus Aceton, Allyljodid, Isopropyljodid und Zink (D.). — Flüssig. Kp: 176°; $D^{20,4}$: 0,8290. $n^{17,6}_\alpha$: 1,43350; $n^{17,6}_\beta$: 1,44617 (D.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Essigsäure und Isobuttersäure (Kononowicz, *J. pr.* [2] 30, 408). Nimmt direkt Brom auf (D.).

Methyläther $C_{10}H_{20}O = (CH_3)_2CH \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot C(O \cdot CH_3)(CH_3)_2$ (?). *B.* Aus der Natriumverbindung des 2.6-Dimethyl-hepten-(3)-ols-(6) (?) und CH_3I (Kononowicz, *J. pr.* [2] 30, 400). — Flüssig. Kp: 169—172°. $D^{21,4}_{20}$: 0,8039; $D^{21,4}_4$: 0,8027. $n^{21,4}_\alpha$: 1,41970; $n^{21,4}_D$: 1,42186; $n^{21,4}_\gamma$: 1,43767. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Essigsäure und Isobuttersäure. Mit $KMnO_4$ entstehen Essigsäure, Isobuttersäure, Oxalsäure und β-Methoxy-isovaleriansäure.

8. *3.4-Dimethyl-hepten-(6)-ol-(4), Methyl-sek.-butyl-allyl-carbinol* $C_9H_{18}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Bei der Einw. von Zn auf ein Gemisch von Allyljodid und Methyl-sek.-butyl-keton (Talijew, *C.* 1901 I, 997). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 173—175°. D^{0}_{0}: 0,85438; D^{20}_{20}: 0,85526. n_α: 1,44460.

9. *2-Methyl-3-äthyl-hexen-(5)-ol-(2)* $C_9H_{18}O = (CH_3)_2C(OH) \cdot CH(C_2H_5)CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Äthylallylessigsäureäthylester und Methylmagnesiumjodid in Äther (Perkin, Pickles, *Soc.* 87, 659). — Farbloses Öl. Kp: 165°. Riecht nach Pfefferminze und nach Terpineol.

10. *2.2.3-Trimethyl-hexen-(5)-ol-(3), Methyl-tert.-butyl-allyl-carbinol* $C_9H_{18}O = (CH_3)_3C \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Pinakolin (95 g), Allyljodid (107 g) und Zink (Gnedin, *J. pr.* [2] 57, 104). — Farblose Flüssigkeit (von campherartigem Geruch). F: —7°. Kp: 168,4° (korr.). D^{0}_{0}: 0,85535. n^{20}_α: 1,4452; n^{20}_D: 1,4476; n^{20}_γ: 1,4589 (G.). Kryoskopisches Verhalten: W. Biltz, *Ph. Ch.* 29, 259. Mol. Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1376,8 Cal. (Subow, *C.* 1903 II, 1415). — Oxydation mit $KMnO_4$ führt zu $C_9H_{17}(OH)_3$ und $(CH_3)_3C \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (G.; Talanzew, *C.* 1900 I, 1069).

11. *2.2-Dimethyl-3-äthyl-penten-(3)-ol-(1)* $C_9H_{18}O = HO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(C_2H_5):CH \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen des Glykols $HO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(OH)(C_2H_5)_2$ mit 20%iger Schwefelsäure (Letellier, *C. r.* 146, 345). — Kp_{21}: 86°.

9. Alkohole $C_{10}H_{20}O$.

1. *Decen-(1)-ol-(4), Hexyl-allyl-carbinol* $C_{10}H_{20}O = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Beim Auftröpfeln einer Lösung von 25 g Önanthol und 27 g Allylbromid in 35 g absolutem Äther auf im Wasserbade erwärmte Zinkspäne (Fournier, *Bl.* [3] 11,

361). Durch Zufügen einer Mischung von Önanthol und Allylbromid zu Mg in Äther (JAWORSKI, *C.* **1908** II, 1412; **1909** I, 856; *B.* **42**, 438). — Flüssig. Kp: 210—212°; D^{15}: 0,848; n_D: 1,444 (F.). — Bei der Oxydation entstehen $C_{10}H_{19}(OH)_3$, Önanthsäure und β-Oxynonansäure (WAGNER, *B.* **27**, 2435).

2. ***Decen-(1)-ol-(10)*** $C_{10}H_{20}O = CH_2:CH\cdot[CH_2]_7\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Dekamethylenglykolchlorhydrin $CH_2Cl\cdot[CH_2]_8\cdot CH_2\cdot OH$ bei der Destillation mit geschmolzenem Natron, neben Dekamethylenoxyd (ALBERTI, SMIECIUSZEWSKI, *M.* **27**, 414). — Kp: 234—238°.

3. ***2.5-Dimethyl-octen-(6)-ol-(5). Methyl-isoamyl-propenyl-carbinol*** $C_{10}H_{20}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH:CH\cdot CH_3$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Äthylidenaceton und Isoamylmagnesiumbromid (GREY, *Bl.* [4] **3**, 380). — Flüssigkeit von angenehmem, etwas fadem Geruch. Kp_{18}: 87—88° (unter geringer Zers.). D^0: 0,8442; $D_4^{14,5}$: 0,8330. n_D: 1,4368.

4. ***2.6-Dimethyl-octen-(1)-ol-(8)*** $C_{10}H_{20}O = CH_2:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ und ***2.6-Dimethyl-octen-(2)-ol-(8)*** $C_{10}H_{20}O = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$.

a) ***d-Citronellol*** $C_{10}H_{20}O$. Ist als ein Gemisch von $CH_2:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ und $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ zu betrachten (vgl. HARRIES, RÖDER, *B.* **32**, 3363; HARRIES, HIMMELMANN, *B.* **41**, 2191). — *V.* Im Geraniumöl (Pelargoniumöl) (HESSE, *J. pr.* [2] **50**, 472; **53**, 238; TIEMANN, SCHMIDT, *B.* **29**, 921, 924; **30**, 38). Im deutschen Rosenöl (H., *J. pr.* [2] **50**, 473). Im Java-Citronellöl (SCHIMMEL & Co., *C.* **1902** I, 1058). — *B.* Bei allmählichem Eintragen (unter Kühlung) von 1000 Tln. Natriumamalgam (von 5%) und 150 Tln. Eisessig in die stets schwach sauer gehaltene Lösung von 50 Tln. Citronellal in 650 Tln. absolutem Alkohol; man kocht nach Beendigung der Reaktion das mit 50—60 Tln. KOH versetzte Produkt einige Stunden lang (zur Zerstörung des noch unveränderten Citronellals), versetzt mit Wasser und destilliert mit Wasserdampf (DODGE, *Am.* **11**, 463; TIEMANN, SCHMIDT, *B.* **29**, 906, 922).

Rosenartig riechendes Öl. Kp_{17}: 117—118° (T., SCH., *B.* **29**, 906); Kp_{755}: 221,5° (FLATAU, LABBÉ, *C. r.* **126**, 1725). $D^{17,5}$: 0,8565 (T., SCH., *B.* **29**, 906). n_D: 1,45659 (T., SCH., *B.* **29**, 906). $[\alpha]_D^{17,5}$: 4° (T., SCH., *B.* **29**, 906). Kryoskopisches Verhalten: BILTZ, *Ph. Ch.* **27**, 537. — Liefert durch Einw. von Ozon ein öliges Ozonid, bei dessen Zersetzung mit siedendem Wasser Aceton entsteht (HARRIES, HIMMELMANN, *B.* **41**, 2189). Gibt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Citronellal, sowie dessen Umwandlungsprodukte: Isopulegon und 1-Methylcyclohexanon-(3), d-Citronellsäure und Citronellsäurecitronellylester (T., SCH., *B.* **30**, 34). Bei folgeweiser Behandlung mit $KMnO_4$-Lösung und dann mit $CrO_3 + H_2SO_4$ entstehen d-β-Methyladipinsäure und Aceton (T., SCH., *B.* **29**, 908). Liefert durch Überleiten über reduziertes Nickel in Gegenwart von Wasserstoff bei 150° bis 160° Dihydrocitronellol vom Kp_{15}: 109—111° (HALLER, MARTINE, *C. r.* **140**, 1303). Liefert bei der Einw. von Alkaliammoniumverbindungen in flüssigem Ammoniak in geringer Menge 2.6-Dimethylocten (CHABLAY, *C. r.* **143**, 125). Reagiert mit $NaHSO_3$ unter Bildung eines Salzes $C_{10}H_{21}O_4SNa$ (s. Syst. No. 328) (LABBÉ, *Bl.* [3] **21**, 1079).

Nachweis und Bestimmung: Durch Kochen mit starker Ameisensäure wird Citronellol in das Formiat verwandelt, während andere Terpenalkohole dabei in die entsprechenden Terpenkohlenwasserstoffe übergehen (WALBAUM, STEPHAN, *B.* **33**, 2306); die Bestimmung der Verseifungszahl des Reaktionsprodukts ergibt dann die Menge des vorhandenen Citronellols. — Nachweis von geringen Mengen Citronellol neben Geraniol, gegründet auf das verschiedenartige Verhalten dieser beiden Terpenalkohole gegen Phosphortrichlorid: T., SCH., *B.* **29**, 921. — Trennung von Geraniol durch Überführung in die sauren Phthalsäureester: FLATAU, LABBÉ, *C. r.* **126**, 1725; *Bl.* [3] **19**, 634; D. R. P. 106494; *C.* **1900** I, 882; vgl. SCHIMMEL & Co., Bericht vom Oktober **1898**, S. 67.

b) ***l-Rhodinol*** $C_{10}H_{20}O = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *V.* Im türkischen Rosenöl (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* **29**, 922). Im Geraniumöl (Pelargoniumöl) (T., SCH., *B.* **29**, 923). Das aus Pelargoniumöl gewonnene Rhodinol ist teilweise racemisiert (MONNET, BARBIER, *C. r.* **117**, 1092; BA., BOUVEAULT, *C. r.* **122**, 530, 673; BOU., *Bl.* [3] **23**, 458, 465). — Rosenartig riechende Flüssigkeit. Kp_{15}: 113—114°; D^{20}: 0,8612; n_D: 1,45789; $[\alpha]_D$: —4° 20′ (T., SCH., *B.* **29**, 923). Kp_{10}: 110°; D^0: 0,8731 (aus Pelargoniumöl); D^0: 0,8750 (aus Rosenöl) (BA., BOU., *C. r.* **122**, 530). — Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht Rhodinal, Rhodinsäure $C_{10}H_{18}O_2$, der Rhodinolester der Rhodinsäure $C_{20}H_{36}O_2$, ferner Aceton und l-β-Methyladipinsäure (BA., BOU., *C. r.* **122**, 673; BOU., *Bl.* [3] **23**, 465). Bei folgeweiser Behandlung mit $KMnO_4$ und dann mit $CrO_3 + H_2SO_4$ entsteht l-β-Methyladipinsäure (T., SCH., *B.* **29**, 923). Verhalten beim Esterifizieren mit Essigsäure und H_2SO_4: CHARABOT, HÉBERT, *Bl.* [3] **25**, 955.

Als Rhodinol ist zeitweise ein Produkt, welches sich als Gemisch mit dem Hauptbestandteil Geraniol erwiesen hat, bezeichnet worden, sowie auch das reine Geraniol. Vgl. hierüber z. B.: BARBIER, *C. r.* **117**, 177, 1092; **119**, 334; ERDMANN, HUTH, *J. pr.* [2] **53**, **42**; vgl. dagegen: BERTRAM, GILDEMEISTER, *J. pr.* [2] **53**, 225; *B.* **31**, 749; HESSE, *J. pr.* [2] **53**, 238.

c) ***Inaktives Rhodinol*** $C_{10}H_{20}O = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von inakt. Rhodinsäureäthylester mit Natrium und absolutem Alkohol (BOUVEAULT, GOURMAND, *C. r.* **138**, 1700; BOUVEAULT, BLANC, D. R. P. **164294**; *C.* **1905** II, 1701). Im Gemisch mit einem Alkohol $C_{10}H_{18}O$ bei der Reduktion des Geraniumsäureäthylesters mit Natrium und absolutem Alkohol (B., G., *C. r.* **138**, 1700). Über Bildung aus Citral durch Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium s. SKITA, *B.* **42**, 1634. — Nach Rosen riechende Flüssigkeit. Kp_{10}: 110°; D_4^0: 0,877 (BOU., G.).

d) ***Menthocitronellol, Menthonylalkohol*** $C_{10}H_{20}O = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (?). Zur Konstitution vgl. WALLACH, *A.* **296**, 130. — *B.* Entsteht neben $C_{10}H_{18}$ beim Erwärmen von 20 g Menthonylamindioxalat mit 80 ccm Wasser und der konz. Lösung von 12 g $NaNO_2$ (WALLACH, *A.* **278**, 315). — Flüssig. Kp_7: 95—105°. D^{20}: 0,8315. n_D: 1,44809. $[\alpha]_D$: +2,008°. Riecht nach Linalool.

5. ***2.6-Dimethyl-octen-(2)-ol-(6)*** $C_{10}H_{20}O = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-hepten-(2)-on-(6) und Äthylmagnesiumjodid in Äther (ENKLAAR, *R.* **27**, 415). — Flüssig. Kp_{14}: 94—94,5°. D_4^{15}: 0,8695. n_D^{15}: 1,4569. — Gibt bei der Hydrierung mit Nickel und Wasserstoff 2.6-Dimethyl-octan und 2.6-Dimethyl-octanol-(6).

6. ***2.6-Dimethyl-octen-(6)-ol-(5)*** $C_{10}H_{20}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3):CH \cdot CH_3$. *B.* Aus Tiglinaldehyd und Isoamylmagnesiumbromid in Äther (ABELMANN, *B.* **40**, 4590). — Flüssig. Kp: 202—204°.

7. ***2.7-Dimethyl-octen-(4)-ol-(2)*** (?) $C_{10}H_{20}O = (CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (?). *B.* Man tröpfelt ein Gemisch aus 75 g Aceton, 205 g Allyljodid und 230 g Isobutyljodid auf gekörntes Zink (SCHATZKY, *J. pr.* [2] **30**, 216). — Flüssig. Kp: 192—196°.

8. ***4-Propyl-hepten-(1)-ol-(4), Dipropyl-allyl-carbinol*** $C_{10}H_{20}O = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Butyron $(C_3H_7)_2CO$, Allyljodid und Zink (P. und A. SAIZEW, *A.* **196**, 109). — Flüssig; riecht etwas terpentinartig. Kp: 192° bei 769 mm; spez. Gew.: 0,8602 bei 0°, 0,8427 bei 24°/0° (P. und A. S.). Ausdehnungskoeffizient: P. und A. S. Spez. Gew.: 0,8607 bei 0°; Ausdehnungskoeffizient, Molekularrefraktion: KANONNIKOW, Dissertation, Kasan [1880]. Kryoskopisches Verhalten: W. BILTZ *Ph. Ch.* **29**, 259. Mol. Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1533,2 Cal. (SUBOW, *C.* **1903** II, 1415). — Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Butyron, CO_2, Propionsäure und Buttersäure (P. und A. S.), während mit $KMnO_4$ je nach den Bedingungen Oxalsäure und $(C_3H_7)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (SCHIROKOW, *J. pr.* [2] **23**, 197), oder 4-Propyl-heptantriol-(1.2.4) (BOGORODSKI, *J. pr.* [2] **57**, 35) erhalten werden.

9. ***2-Methyl-3-methoäthyl-hexen-(5)-ol-(3), Diisopropyl-allyl-carbinol*** $C_{10}H_{20}O = (CH_3)_2CH \cdot C[CH(CH_3)_2](OH) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Isobutyron $[(CH_3)_2CH]_2CO$, Allyljodid und Zink (LEBEDINSKY, Ж. **13**, 37; *J. pr.* [2] **23**, 22). — Flüssig; riecht etwas nach Terpentinöl. Kp: 169—171°. Spez. Gew.: 0,8671 bei 0°, 0,8477 bei 24°/0°. — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Isobuttersäure, Oxalsäure und $[(CH_3)_2CH]_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Addiert ein Mol. Brom.

10. ***Androl*** $C_{10}H_{20}O$ s. bei Wasserfenchelöl, Syst. No. 4728.

10. Alkohole $C_{11}H_{22}O$.

1. ***Undecen-(1)-ol-(11), Undecylenalkohol*** $C_{11}H_{22}O = CH_2:CH \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von Undecen-(1)-säure-(11)-äthylester mit Natrium und absolutem Alkohol (BOUVEAULT, BLANC, *Bl.* [3] **31**, 1210; D. R. P. 164294; *C.* **1905** II, 1701). — Flüssig. Kp_{15}: 132—133°; D_4^0: 0,850 (BOU., BL.). — Beim Leiten der Dämpfe über fein verteiltes, auf 200—250° erhitztes Kupfer entsteht Undecanal (BOU., *Bl.* [4] **3**, 124).

2. ***4-Methyl-decen-(1)-ol-(4), Methyl-hexyl-allyl-carbinol*** $C_{11}H_{22}O = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Man tröpfelt ein Gemisch aus 98 g Methylhexylketon und 130 g Allyljodid bei 0° auf gekörntes Zink (BOJANUS, Ж. **24**, 472). — Kp: 215—216°. Mol. Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1683,2 Cal. (SUBOW, *C.* **1903** II, 1415).

3. ***2.6-Dimethyl-nonen-(1 oder 2)-ol-(8)*** $C_{11}H_{22}O = CH_2:C(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ oder $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ oder

Gemisch der beiden. *B.* Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Citronellal in Äther (RUPE, PFEIFFER, SPLITTGERBER, *B.* 40, 2815). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch nach Rosen und bitterem Geschmack. Kp_{10}: 104—105°. D_4^{20}: 0,8578. $[\alpha]_D^{20}$: +0,55°. — Durch Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und Schwefelsäure entsteht das entsprechende Keton $C_{11}H_{20}O$. Liefert durch Kochen mit 10%iger Schwefelsäure und Alkohol 2.6-Dimethylnonandiol-(2.8).

4. *3.5-Diäthyl-hepten-(2 oder 3)-ol-(5)* $C_{11}H_{22}O = CH_3\cdot CH:C(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$ oder $CH_3\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5):CH\cdot C(C_2H_5)(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Äthylmagnesiumjodid auf Malonsäurediäthylester (VALEUR, *C. r.* 132, 834). — Kp: 177° bis 178°.

11. 2.6-Dimethyl-decen-(1 oder 2)-ol-(8) $C_{12}H_{24}O = CH_2:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$ oder $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$ oder Gemisch der beiden. *B.* Aus Citronellal und Äthylmagnesiumbromid in Äther (GRIGNARD, *C.* 1901 II, 623). — Flüssigkeit von angenehmem citronenartigem Geruch. Kp_8: 113—116°. D^0: 0,8740; $D_4^{12,3}$: 0,8655. $n_D^{12,3}$: 1,46123.

12. 6-Methylol-tridecen-(6), α-Pentyl-β-hexyl-allylalkohol $C_{14}H_{28}O = CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot CH:C(CH_2\cdot OH)\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Aus dem entsprechenden Aldehyd $C_{14}H_{26}O$ mit Natriumamalgam (PERKIN, *B.* 15, 2808; *Soc.* 43, 53), oder bei längerem Stehen mit alkoholischem Kali (P., *B.* 16, 211; *Soc.* 43, 61). Entsteht neben Heptanol-(1) und dem Aldehyd $C_{14}H_{26}O$ bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine eisessigsaure Lösung von Önanthol (P., *Soc.* 43, 68). — Öl. Kp: 280—283°. Spez. Gew.: 0,8520 bei 15°, 0,8444 bei 30°, 0,8418 bei 35°. Fast unlöslich in Wasser. — Wird von Natriumamalgam sehr langsam in den Alkohol $C_{14}H_{30}O$ übergeführt.

13. Octadecen-(9)-ol-(1), Oleinalkohol $C_{18}H_{36}O = HO\cdot CH_2\cdot [CH_2]_7\cdot CH:CH\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Ölsäureäthylester mit Natrium und absolutem Alkohol (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* 137, 328; *Bl.* [3] 31, 1210; D. R. P. 164294; *C.* 1905 II, 1701). — Farblose Flüssigkeit. Bildet bei niedriger Temp. Krystalle vom Schmelzpunkt: 0,5—5°. Kp_8: 195° (WILLSTÄTTER, MAYER, *B.* 41, 1478); Kp_{13}: 207° (BOU., BL.). D_4^0: 0,862 (BOU., BL.). — Wird in ätherischer Lösung durch Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz quantitativ zu Octadecanol-(1) reduziert (W., M.).

Das vorstehend beschriebene Produkt ist wahrscheinlich ein Gemisch von Oleinalkohol mit dem stereoisomeren Elaidinalkohol.

14. Phytol $C_{20}H_{40}O$. *B.* Aus Phäophytin — dem Produkt, das durch gelinde Säurewirkung aus amorphem Chlorophyll entsteht, — bei der Verseifung mit methylalkoholischem Kali (WILLSTÄTTER, HOCHEDER, *A.* 354, 215, 240). Das Phäophytin liefert dabei ca. 30% Phytol (WI., HO., HUG, *A.* 371, 3, 18 ff.). Das aus verschiedenen Pflanzen bereitete Phytol hat die gleiche Zusammensetzung (WI., HO., HUG, *A.* 371, 26). — Farbloses klares Öl. Kann nur unter äußerst niedrigem Druck unterzetzt destilliert werden. $Kp_{0,03-0,04}$: 145°. Schon bei einem Druck von einigen Zehntel-Millimetern erfolgt partielle Veränderung. D_4^0: 0,864; D_4^{20}: 0,852 (WI., HO.). Vollkommen mischbar mit Methylalkohol und anderen organischen Lösungsmitteln. Optisch inaktiv (WI., HO.). — Bei der Destillation im Vakuum der Wasserluftpumpe erfolgt unter Abspaltung von Wasser Bildung von Phytadien $C_{20}H_{38}$ (WI., HO.). Ist gegen $KMnO_4$ unbeständig (WI., HO.). Gibt durch Reduktion mit Wasserstoff in Äther in Gegenwart von Platinschwarz Dihydrophytol $C_{20}H_{42}O$ und etwas Phytan $C_{20}H_{42}$ (WI., MAYER, *B.* 41, 1479). Addiert in Chloroform bei 0° sofort 1 Mol. Brom ohne Entwicklung von HBr (WI., HO.). Gibt mit HI in Eisessig ein Jodid, das kein Brom addiert und von Zinkstaub zu Phyten $C_{20}H_{40}$ reduziert wird (WI., HO.). Phytol wird durch die Geschwindigkeit seiner Esterbildung als primärer Alkohol charakterisiert (WI., HO.). — $NaO\cdot C_{20}H_{39}$. *B.* Aus Phytol in Äther durch Natrium. Öl, leicht löslich in Äther und Petroläther (WI., HO.).

15. Dokosen-(9)-ol-(22), Erucylalkohol $C_{22}H_{44}O = CH_3\cdot [CH_2]_7\cdot CH:CH\cdot [CH_2]_{11}\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Erucasäureester durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (WILLSTÄTTER, MAYER, *B.* 41, 1478). — F: 34,5°. — Gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff in Äther bei Gegenwart von Platinschwarz Dokosanol-(1).

3. Alkohole $C_nH_{2n-2}O$.

1. Propin-(1)-ol-(3), Acetylenyl-carbinol, „Propiolalkohol", Propargylalkohol $C_3H_4O = CH{:}C\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* β-Bromallylalkohol $CH_2{:}CBr\cdot CH_2\cdot OH$ wird mit wenig überschüssiger, konzentrierter wäßriger Kalilauge gekocht; man sättigt hierauf das Kali mit CO_2, destilliert mit Wasser, scheidet aus dem Destillat den Alkohol durch K_2CO_3 ab und entwässert ihn über K_2CO_3 (HENRY, *B.* **5**, 453, 569; **6**, 729; **14**, 404; *Ann. scient. Brux.* 1878). Aus Propargylamin und salpetriger Säure (PAAL, HEUPEL, *B.* **24**, 3039). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 114—115° (H.). $D^{12,5}$: 0,984 (H.); D_4^{20}: 0,9715 (BRÜHL, *A.* **200**, 193); D^{21}: 0,9628 (H.). In Wasser löslich (H.). Bildet mit 1 H_2O Krystalle vom Schmelzp.: —17° (LESPIEAU, *Bl.* [4] **3**, 638). n_α^{20}: 1,42796; n_D^{20}: 1,43064; n_γ^{20}: 1,44277 (BR., *A.* **200**, 193). Molekularrefraktion: BR., *A.* **235**, 78. Verbrennungswärme des Dampfes bei konstantem Druck: 431,10 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 343). — Die Kupfer-Verbindung des Propargylalkohols wird durch Kaliumferricyanid zu Hexadiin-(2.4)-diol-(1.6) oxydiert (L., *A. ch.* [7] **11**, 281). Salpetersäure wirkt heftig auf Propargylalkohol ein unter Bildung von CO_2 und Oxalsäure. Propargylalkohol addiert Brom, sowie HBr (H.). Bei der Einw. von wäßr. Jod-Jodkaliumlösung auf die Kupfer-Verbindung entsteht, je nach den Bedingungen, 1-Jod-propin-(1)-ol-(3) oder 1.1.2-Trijod-propen-(1)-ol-(3) (L., *A. ch.* [7] **11**, 273; *Bl.* [4] **3**, 640). Liefert mit PCl_3 Propargylchlorid C_3H_3Cl (H., *B.* **8**, 398). Mit Jod und Phosphor entsteht hauptsächlich $(CHI{:}CI\cdot CH_2\cdot O)_2P\cdot OH$ (H., *B.* **17**, 1133; *Ann. scient. Brux.* 1878). Zerfällt beim Erhitzen mit festem Kali in Acetylen und Ameisensäure (bezw. Kohlensäure) (H.). Erzeugt in ammoniakalischer Kupferchlorür-Lösung einen zeisiggelben, in ammoniakalischer Silber-Lösung einen weißen Niederschlag (H.). Geht bei folgeweiser Einw. von $C_2H_5\cdot MgBr$ und von CO_2 in γ-Oxytetrolsäure $HO\cdot CH_2\cdot C{:}C\cdot CO_2H$ über (LESPIEAU, VIGNIER, *C. r.* **146**, 295).

CuC_3H_3O. Zeisiggelb. Verbrennt beim Erhitzen an der Luft unter Explosion (H., *B.* **5**, 571). — AgC_3H_3O. Weiß. Explodiert beim Erhitzen. Sehr lichtempfindlich (H.; P., H.). — $Ba(C_3H_3O)_2 + C_3H_4O$. Blättchen (H., *B.* **6**, 729).

Methyl-propargyl-äther $C_4H_6O = CH{:}C\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Tribromhydrin $C_3H_5Br_3$, Methylalkohol und Ätzkali (LIEBERMANN, *A.* **135**, 287; LEONARDI, DE FRANCHIS, *G.* **33** I, 318). Durch Kochen von $CH_2{:}CBr\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$ mit alkoholischem Kali (HENRY, *B.* **5**, 455). — Kp: 61—62°; spez. Gew.: 0,83 bei 12,5° (HENRY). Verbrennungswärme des Dampfes bei konstantem Druck: 603,83 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 343). — Liefert beim Erhitzen mit $HgBr_2$ und H_2O Acetolmethyläther (HENRY, *C. r.* **138**, 971; *C.* **1904** II, 302; *R.* **23**, 346). Acetol-methyläther entsteht auch, wenn man Methyl-propargyl-äther mit $HgCl_2$ in Wasser versetzt und den erhaltenen Niederschlag (vgl. BILTZ, MUMM, *B.* **37**, 4417) mit Salzsäure kocht (LEONARDI, DE FRANCHIS, *G.* **33** I, 318). Verbindet sich direkt mit 2 Mol. ClOH (HENRY, *C. r.* **93**, 389). Erzeugt in ammoniakalischer Silberlösung einen citronengelben Niederschlag (LI.). — AgC_4H_5O. Citronengelber gallertartiger Niederschlag (LI.).

Äthyl-propargyl-äther $C_5H_8O = CH{:}C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Tribromhydrin $C_3H_5Br_3$ (LIEBERMANN, *A.* **135**, 280), Trichlorhydrin (BAEYER, *A.* **138**, 196), Chlorpropylenbromid $CH_2Br\cdot CClBr\cdot CH_3$ oder Chlordibromhydrin $CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2Cl$ (OPPENHEIM, *A. Spl.* **6**, 372) oder Allylendibromid $C_3H_4Br_2$ (LIEBERMANN, KRETSCHMER, *A.* **158**, 230) mit alkoholischem Kali. Aus seinem Dibromid durch Natrium-Amalgam in Alkohol (L., K.). Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Propargylsäureäthylester $CH{:}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ oder von $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C{:}C\cdot C{:}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ mit Zink und Salzsäure (BAE., *B.* **18**, 2271). — *Darst.* Man kocht Tribromhydrin mit stark überschüssigem Ätzkali, aber nur so viel Alkohol, daß dieser zur Lösung des Kalis, in der Siedehitze, eben hinreicht. Hierauf wird destilliert und der zuerst übergehende Alkohol mit $AgNO_3$ gefällt. Den Silberniederschlag übergießt man mit NH_3, wäscht mit H_2O und destilliert ihn mit verdünnter Schwefelsäure (L., K.). — Äthyl-bromallyläther $CH_2{:}CBr\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$ wird mit alkoholischem Ätzkali gekocht (HENRY, *B.* **5**, 274; *Ann. scient. Brux.* 1878).

Penetrant riechende Flüssigkeit. Kp: 80° (L., K.). Spez. Gew.: 0,8326 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* **200**, 193). Etwas in Wasser löslich, in allen Verhältnissen in Alkohol (L., K.). n_α^{20}: 1,40152; n_D^{20}: 1,40390; n_γ^{20}: 1,41439 (BR., *A.* **200**, 193). Molekularrefraktion: BR., *A.* **200**, 218; **235**, 78. — Zerfällt leicht beim Erhitzen mit 1%iger Schwefelsäure auf 140° in Alkohol und Propargylalkohol (ELTEKOW, *B.* **10**, 1903). Verbindet sich direkt mit Brom zu $C_5H_8OBr_2$ (L., K.). Läßt sich mit Hilfe von Quecksilberhalogeniden analog dem Methyläther in Acetoläthyläther überführen (HENRY, *C. r.* **93**, 422; PERATONER, *G.* **24** II, 41; vgl. BILTZ, MUMM, *B.* **37**, 4417).

CuC_5H_7O. Amorpher gelber Niederschlag (L., K.). — AgC_5H_7O. *B.* Durch Fällen von Äthyl-propargyl-äther in Alkohol mit ammoniakalischer $AgNO_3$-Lösung (L.; vgl. L., K.). Weiß, amorph. — $(AgC_5H_7O)_2 + AgCl$. *B.* Aus Äthyl-propargyl-äther in Alkohol und ammoniakalischer AgCl-Lösung (L., K.). Weißer käsiger Niederschlag. — $(AgC_5H_7O)_2 + AgNO_3$. *B.* Aus Äthyl-propargyl-äther in Alkohol und $AgNO_3$ (BAB., *A.* **138**, 197; L., K.). Krystallblättchen. Löslich in viel Alkohol. Liefert mit NH_3 AgC_5H_7O.

Isoamyl-propargyl-äther $C_8H_{14}O = CH:C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_5H_{11}$. Kp: 140°. Spez. Gew.: 0,84 bei 12,8° (HENRY, *Ann. scient. Brux.* 1878).

Methyl-γ-brompropargyl-äther $C_4H_5OBr = CBr:C \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus $CHBr:CBr \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$ und 1 Mol.-Gew. festem Kali (LESPIEAU, *Bl.* [3] **13**, 632; *A. ch.* [7] **11**, 271). — Flüssig. F: —20°. Kp_{746}: 125—126°; Kp_{20}: 40°. — Gibt mit ammoniakalischem Kupferchlorür einen gelben Niederschlag. Beim Erwärmen mit Kali entsteht ein selbstentzündlicher Körper.

1-Jod-propin-(1)-ol-(3), γ-Jod-propargylalkohol $C_3H_3OI = CI:C \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Jodjodkalium-Lösung auf die Kupferoxydulverbindung des Propargylalkohols (LESPIEAU, *A. ch.* [7] **11**, 273). — F: 43—44°. — Geht beim Erhitzen mit Wasser oder bei jahrelangem Aufbewahren zum Teil in 1.1.2-Trijod-propen-(1)-ol-(3) über (L., *Bl.* [4] **3**, 640). Ammoniakalisches Kupferchlorür gibt einen gelben Niederschlag.

Methyl-γ-jodpropargyl-äther $C_4H_5OI = CI:C \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Jod-Jodkalium-Lösung auf das Ag-Derivat des Methylpropargyläthers (LIEBERMANN, *A.* **135**, 288). — Nadeln, die bis gegen + 12° fest bleiben (LI.). F: 24°; Kp_{20}: 74° (LESPIEAU, *A. ch.* [7] **11**, 274).

Äthyl-γ-jodpropargyl-äther $C_5H_7OI = CI:C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der amorphen Silberverbindung des Äthylpropargyläthers AgC_5H_7O beim Behandeln mit Jod-Jodkalium-Lösung (LIEBERMANN, *A.* **135**, 284). — Krystallisiert bei niederer Temp.

2. Butin-(1)-ol-(4), Propargyl-carbinol $C_4H_6O = CH:C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$.

B. Aus 2-Brom-buten-(1)-ol-(4) durch 50%ige wäßr. Kalilauge (LESPIEAU, PARISELLE, *C. r.* **146**, 1036). — Flüssig. Kp_{760}: 133—136°. — Liefert beim Eintragen der Kupferverbindung in Jod-Jodkalium-Lösung das 1.1.2-Trijod-buten-(1)-ol-(4) $CI_2:CI \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$.

Methyläther des Butin-(1)-ols-(4) $C_5H_8O = CH:C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Methyläther des 1-Brom- oder des 2-Brom-buten-(1)-ols-(4) und alkoh. Kalilauge (LESPIEAU, *C. r.* **144**, 1162). — Kp_{760}: 86—87°. D^0: 0,8579.

3. Alkohole $C_7H_{12}O$.

1. ***Heptadien-(1.6)-ol-(4), Diallyl-carbinol*** $C_7H_{12}O = (CH_2:CH \cdot CH_2)_2CH \cdot OH$. *B.* Aus Ameisensäureäthylester, Allyljodid und Zink (M. SAIZEW, *A.* **185**, 129); auch aus Ameisensäureäthylester, Allyljodid, Äthyljodid und Zink (KANONNIKOW, A. SAIZEW, *A.* **185**, 148). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp: 151° (korr.); spez. Gew.: 0,8758 bei 0°, 0,8644 bei 12°/0°; Ausdehnungskoeffizient: SAI. Spez. Gew.: 0,8752 bei 0°; Ausdehnungskoeffizient, Refraktionskoeffizient, Molekularrefraktion: KANONNIKOW, Dissertation, Kasan [1880], 91. Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1038,7 Cal. (SUBOW, *C.* **1903** II, 1415). In Wasser beinahe unlöslich (SAI.). — Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2 und Ameisensäure oxydiert (SAI.). Eine 1%ige neutrale Chamäleonlösung erzeugt die Alkohole $HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ und $HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ (DUBINIEWICZ, Ж. **21**, 467; *B.* **22** Ref., 802). Über Oxydation mit $KMnO_4$ vgl. auch SCHIROKOW, *J. pr.* [2] **23**, 207.

Methyläther des Diallyl-carbinols $C_8H_{14}O = C_7H_{11} \cdot O \cdot CH_3$. Kp: 135—136° bei 763,3 mm. Spez. Gew.: 0,8258 bei 0°, 0,8096 bei 20°/0°. Ausdehnungskoeffizient: RIABININ, *J. pr.* [2] **23**, 270; Ж. **11**, 395. — Wird von verdünnter Chamäleonlösung in der Kälte zu β-Methoxylglutarsäure $CH_3 \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ oxydiert (R.).

Äthyläther des Diallyl-carbinols $C_9H_{16}O = C_7H_{11} \cdot O \cdot C_2H_5$. Kp: 143—144° bei 759 mm. Spez. Gew.: 0,8218 bei 0°, 0,8023 bei 20°/0° (RIABININ, *J. pr.* [2] **23**, 272). Ausdehnungskoeffizient: R.

2. ***2-Methyl-hexin-(3)-ol-(2)*** $C_7H_{12}O = (CH_3)_2C(OH) \cdot C:C \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Aceton und Äthyl-acetylen-Magnesiumbromid in Äther (DUPONT, *C. r.* **148**, 1524). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 145—147°. D^0: 0,962, n_D: 1,4411.

4. Alkohole $C_8H_{14}O$.

1. *Octin-(2)-ol-(1), n-Amyl-methylol-acetylen, γ-n-Amyl-propargylalkohol* $C_8H_{14}O = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot C{:}C \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus der Natrium-Verbindung des n-Amylacetylens und Polyoxymethylen in Äther, neben einem Alkohol $C_{16}H_{28}O$ (?) (s. S. 464) (MOUREU, DESMOTS, *C. r.* **132**, 1224; *Bl.* [3] **27**, 361). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{18}: 97,5—98,5°. F: —20° bis —17°. D^0: 0,8983. — Gibt mit Sublimatlösung einen weißen Niederschlag. Reduziert ammoniakalische $AgNO_3$-Lösung.

2. *4-Methyl-heptadien-(1.6)-ol-(4), Methyl-diallyl-carbinol* $C_8H_{14}O = (CH_2{:}CH \cdot CH_2)_2C(CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Essigsäureäthylester, 2 Mol.-Gew. Allyljodid und Zink (SOROKIN, *A.* **185**, 169). Aus 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid, 2 Mol.-Gew. Allyljodid und Zinkspänen in Äther (A. SAIZEW, *J. pr.* [2] **76**, 100). — Kp: 157—159°; D_0^0: 0,87747; D_0^{20}: 0,86258; D_0^{25}: 0,86134 (SAI.). Kp: 158,4° (korr.); D_0^0: 0,8638; D_0^{20}: 0,8523 (So.). Ausdehnungskoeffizient: So. D^0: 0,8629; Ausdehnungskoeffizient, Refraktionskoeffizient, Molekularrefraktion: KANONNIKOW, Dissertation, Kasan [1880]. Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1192,7 Cal. (SUBOW, *C.* **1903** II, 1415). — Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2 und Essigsäure oxydiert (So., *A.* **185**, 173), von $KMnO_4$ zu CO_2 und β-Oxy-β-methyl-glutarsäure $C_6H_{10}O_5$ (So., *J. pr.* [2] **23**, 276).

3. *4-Methylol-heptadien-(1.6), β.β-Diallyl-äthylalkohol* $C_8H_{14}O = (CH_2{:}CH \cdot CH_2)_2CH \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von β.β-Diallyläthylaminnitrit auf 80° (OBERREIT, *B.* **29**, 2007). — Kp: 170—173°. Nicht mischbar mit Wasser.

5. Alkohole $C_9H_{16}O$.

1. *Nonin-(2)-ol-(1), γ-Hexyl-propargylalkohol* $C_9H_{16}O = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C{:}C \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus der Natrium-Verbindung des Hexyl-acetylens und Polyoxymethylen in Äther (MOUREU, DESMOTS, *Bl.* [3] **27**, 363). — Farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp_{17}: 114—116°. F: —21° bis —16°. D^0: 0,8939.

2. *Nonin-(3)-ol-(2)* $C_9H_{16}O = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot C{:}C \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus der aus n-Amylacetylen und $C_2H_5 \cdot MgBr$ gebildeten Magnesiumverbindung durch Acetaldehyd (MOUREU, *Bl.* [3] **33**, 155). — Nicht rein erhalten. Kp_{15}: 99—104°.

1.1.1-Trichlor-nonin-(3)-ol-(2) $C_9H_{13}OCl_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot C{:}C \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$. *B.* Aus der Natrium-Verbindung des n-Amyl-acetylens und Chloral in Äther (MOUREU, DESMOTS, *C. r.* **134**, 356; *Bl.* [3] **27**, 369). — Kp_{12}: 141,5—142°; D^0: 1,2308 (M., D.). $Kp_{11,5}$: 140—141°; $D_4^{9,9}$: 1,2342; $n_\alpha^{9,9}$: 1,49695; $n_D^{9,9}$: 1,5000; $n_\gamma^{9,9}$: 1,51216 (M., *A. ch.* [8] **7**, 546). Molekulare Refraktion und Dispersion: M., *C. r.* **141**, 894; *Bl.* [3] **35**, 38; *A. ch.* [8] **7**, 546.

3. *4-Äthyl-heptadien-(1.6)-ol-(4), Äthyl-diallyl-carbinol* $C_9H_{16}O = (CH_2{:}CH \cdot CH_2)_2C(C_2H_5) \cdot OH$. *B.* Aus Propionsäureäthylester, Allyljodid und Zink (SMIRENSKY, *J. pr.* [2] **25**, 59). Aus Propionsäureanhydrid, Allyljodid und Zinkspänen in Äther (A. SAIZEW, *J. pr.* [2] **76**, 101). — $Kp_{755,6}$: 175—176°; D_0^0: 0,88603; D_{20}^{20}: 0,87002; D_0^{20}: 0,86877 (SAI.). $Kp_{743,5}$: 175—176°; D_0^0: 0,8776; D_0^{17}: 0,8637 (SM.). Ausdehnungskoeffizient: SM. — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Oxalsäure (SM.).

4. *4-Äthylol-(4¹)-heptadien-(1.6), β.β-Diallyl-isopropylalkohol* $C_9H_{16}O = (CH_2{:}CH \cdot CH_2)_2CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion der mit Wasser unterschichteten Lösung von asymm. Diallylaceton in Äther mit Natrium (OBERREIT, *B.* **29**, 2008). — Öl. Kp: 184—185°. — Verbindet sich mit 2 Mol. HBr.

5. *2.6-Dimethyl-heptadien-(1.6)-ol-(4)* $C_9H_{16}O = CH_2{:}C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3){:}CH_2$. *B.* Aus Triacetonalkadiamin durch erschöpfende Methylierung: $(CH_3)_2(H_2N)C \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C(NH_2)(CH_3)_2 + 6\,CH_3I + 6\,KOH = \frac{CH_2}{CH_3}{>}C \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C{<}\frac{CH_2}{CH_3} + 2\,N(CH_3)_3 + 6\,KI + 6\,H_2O$. Oder aus dem N-Methyltriacetonalkamin durch Schütteln seines Jodmethylats mit Silberoxyd in wäßriger Lösung und Kochen der entstandenen Ammoniumhydroxydlösung, wodurch unter Ringsprengung zunächst der Körper $\frac{CH_2}{CH_3}{>}C \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C[N(CH_3)_2](CH_3)_2$ entsteht, der dann durch Methylierung und Zersetzung des Jodmethylats mit Silberoxyd in analoger Weise Abspaltung von Trimethylamin erfährt wie oben (Chem. Fabr. vorm. E. SCHERING, D. R. P. 96657; *C.* **1898** II, 157). — Farbloses Öl. Kp: 178—179°. Sehr wenig löslich in Wasser. Besitzt einen dem Geraniol ähnlichen Geruch. Liefert, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, einen cymolähnlich riechenden Körper.

6. Alkohole $C_{10}H_{18}O$.

1. ***Decin-(3)-ol-(2)*** $C_{10}H_{18}O = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C{:}C \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$.

1.1.1-Trichlor-decin-(3)-ol-2) $C_{10}H_{15}OCl_3 = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot C{:}C \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Natrium-Verbindung des Hexyl-acetylens und Chloral in Äther (Moureu, Desmots, *C. r.* **134**, 356; *Bl.* [3] **27**, 370). — Kp_{20}: 166°. D^0: 1,2018.

2. ***2-Methyl-nonin-(3)-ol-(2)*** $C_{10}H_{18}O = (CH_3)_2C(OH) \cdot C{:}C \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Brommagnesiumverbindung des n-Amyl-acetylens und Aceton (Jozitsch, *Bl.* [3] **28**, 923). — Kp_{10}: 94—96°.

3. ***2-Methyl-nonadien-(3.8)-ol-(6)*** (?) $C_{10}H_{18}O = (CH_3)_2CH \cdot CH{:}CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$ (?). *B.* Entsteht neben Diallylcarbinol aus Ameisensäureester, isopropyljodidhaltigem Allyljodid und Zink (Schestakow, *J. pr.* [2] **30**, 215; vgl. Dijew, *J. pr.* [2] **27**, 364; Kononowitz, *J. pr.* [2] **30**, 399). — Flüssig. Kp: 207—215°.

4. ***2.6-Dimethyl-octadien-(2.6)-ol-(8)*** $C_{10}H_{18}O = (CH_3)_2C{:}CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3){:}CH \cdot CH_2 \cdot OH$.

a) ***Geraniol*** $C_{10}H_{18}O$, 2.6-Dimethyl-octadien-(2.6)-ol-(8) der Konfiguration:

$(CH_3)_2C{:}CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH_3$
$\qquad\qquad\qquad\quad \ddot{}$
$\qquad\qquad\qquad H \cdot C \cdot CH_2 \cdot OH$.

Zur Konfiguration vgl. Zeitschel, *B.* **39**, 1782, 1784. — *Vgl. S. 452 die Bemerkung bei Rhodinol;* vgl. ferner bezüglich der Benennung: Hesse, *J. pr.* [2] **50**, 479; Tiemann, *B.* **31**, 830 Anm.; Bertram, Gildemeister, *J. pr.* [2] **56**, 513; *B.* **31**, 749.

V. Geraniol findet sich in freiem Zustande bezw. verestert in vielen ätherischen Ölen, so vornehmlich im Palmarosaöl („indischen Geraniumöl") (Jacobsen, *A.* **157**, 232; Be., G., *J. pr.* [2] **49**, 191), im deutschen und bulgarischen (türkischen) Rosenöle (Eckard, *B.* **24**, 4205; Barbier, *Bl.* [3] **9**, 999; Be., G., *J. pr.* [2] **49**, 187), im Geraniumöl (Pelargoniumöl) (Gintl, *J.* **1879**, 941; Be., G., *J. pr.* [2] **49**, 191; Tiemann, Schmidt, *B.* **29**, 924), im Citronellöl (Schimmel & Co., D. R. P. 176435; *C.* **1894** II, 910; Be., G., *J. pr.* [2] **49**, 191), im Lemongrasöl (Sch. & Co., Bericht vom Oktober **1894**, S. 32 und vom April **1899**, S. 73; Labbé, *Bl.* [3] **21**, 79). Ferner wurde Geraniol gefunden z. B. im ätherischen Muskatnußöl (Power, Salway, *Soc.* **91**, 2052), im Cayenne-Linaloeöl (aus einer Lauracee, vgl. Wehmer, Die Pflanzenstoffe, Phanerogamen [Jena 1911], S. 227) (Sch. & Co., *C.* **1909** I, 1565), im Sassafrasblätteröl (Power, Kleber, *C.* **1897** II, 42), im äther. Lorbeerblätteröl (Thoms, Molle, *Ar.* **242**, 174), im Akazienblütenöl (Walbaum, *J. pr.* [2] **68**, 244), im äther. Öl der Zweige von Citrus Limonum (Litterer, *Bl.* [3] **33**, 1083), im äther. Öl der Zweige von Citrus Aurantium Risso (L., *Bl.* [3] **33**, 1080), im Petitgrainöl (Passy, *Bl.* [3] **17**, 519; Sch. & Co., *C.* **1902** II, 1208; Walb., Hüthig, *J. pr.* [2] **67**, 321), im Orangenblütenöl (Neroliöl) und Orangenblütenwasseröl (Hesse, Zeitschel, *J. pr.* [2] **66**, 498); im mexikanischen Linaloeöl (von Burseraceen, vgl. Wehmer, Die Pflanzenstoffe, Phanerogamen [Jena 1911], S. 412), und zwar sowohl im gewöhnlichen, linksdrehenden (des Holzes) (Sch. & Co., *C.* **1900** II, 970), wie im rechtsdrehenden (der Samen) (Sch. & Co., *C.* **1905** II, 1341; Roure-Bertrand Fils, *C.* **1909** I, 921), im Öl von Eucalyptus macarthuri (Smith, *Chem. N.* **83**, 5), im äther. Coriandersamenöl (Walb., Müller, *C.* **1909** II, 2160), im Öl von Verbena triphylla L. (Theulier, *Bl.* [3] **27**, 1113), im Lavendelöl (Sch. & Co., *C.* **1903** I, 1086). Fernere Angaben über das Vorkommen von Geraniol in ätherischen Ölen s. Gildemeister, Hoffmann, Die ätherischen Öle, Bd. I [Leipzig 1910], S. 373.

B. Aus Citral durch Reduktion in schwach essigsaurer, alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam; unverändertes Citral wird mit Alkali verharzt, worauf man das Produkt zuerst mit Wasserdampf, dann im Vakuum destilliert (Ti., *B.* **31**, 828; vgl. Zeitschel, *B.* **39**, 1790). Geranylacetat entsteht neben den Acetylderivaten des Terpineols (F: 35°) (Sch. & Co., Bericht vom April **1898**, S. 34; Stephan, *J. pr.* [2] **58**, 111) und des Nerols (Heine & Co., D. R. P. 165894; *C.* **1906** I, 423; Z., *B.* **39**, 1786) beim Erhitzen von Linalool mit Essigsäureanhydrid auf 150° (Ba., *C. r.* **116**, 1200; Bouchardat, *C. r.* **116**, 1253; Be., G., *J. pr.* [2] **49**, 192; Ti., Semmler, *B.* **26**, 2714; Ti., *B.* **31**, 835). Ferneres über Bildung von Geraniol durch Umlagerung von Linalool mittels saurer Agenzien s.: St., *J. pr.* [2] **58**, 117; Z., *B.* **39**, 1788.

Zur Isolierung des Geraniols aus den ätherischen Ölen und zur Reindarstellung eignet sich besonders seine Verbindung mit $CaCl_2$ (s. S. 459): Man verreibt das ätherische Öl mit dem gleichen Gewicht staubfein gepulverten Chlorcalciums, läßt einige Stunden im Exsiccator an kühlem Orte stehen, zerkleinert dann die feste Masse, verreibt mit wasserfreiem Äther, saugt ab und wäscht mehrfach mit Äther aus; man zersetzt nun die $CaCl_2$-Verbindung mit Wasser, wäscht das Öl 2—3 mal mit lauwarmem Wasser und fraktioniert im Vakuum (Be., G., *J. pr.* [2] **53**, 233; **56**, 507). — Ferner kann man das Geraniol unter Be-

nutzung seines mit Wasserdampf nicht flüchtigen Camphersäureesters (HESSE, *J. pr.* [2] **50**. 473), sowie der Salze seines sauren Phthalsäureesters gewinnen und reinigen. Letzteren Ester bereitet man durch Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid im Wasserbade (H. ERDMANN, HUTH, *J. pr.* [2] **56**, 15) oder besser mit Phthalsäureanhydrid in Benzol (FLATAU, LABBÉ, *C. r.* **126**. 1725; *Bl.* [3] **19**, 634; ST., *J. pr.* [2] **60**, 248) und führt ihn durch Sodalösung in das Natriumsalz über. Das Natriumsalz des sauren Phthalsäureesters erhält man auch, indem man aus Geraniol in absol. Äther durch Natriumdraht das Natriumsalz des Geraniols herstellt, Phthalsäureanhydrid zufügt und einige Tage bei Zimmertemperatur stehen läßt (TI., KRÜGER, *B.* **29**. 902). Man löst das Natriumsalz in Wasser, verseift durch Alkali und reinigt das Geraniol durch Wasserdampfdestillation. Oder man führt den Ester zunächst in sein gut krystallisierendes Silbersalz über, das man durch Umkrystallisieren reinigt, und verwandelt dieses darauf durch NaCl in das Natriumsalz (H. u. E. E., *J. pr.* [2] **56**. 3). Auch der gut krystallisierende und leicht verseifbare Opiansäurepseudoester wird von E. E., *B.* **31**, 358 zur Reindarstellung von Geraniol empfohlen. — Zur Isolierung und Charakterisierung des Geraniols dient auch sein bei 82° schmelzender Diphenylcarbamidsäureester, den man durch Erhitzen von Geraniol mit Diphenylcarbamidsäurechlorid und Pyridin erhält (H. E., HUTH, *J. pr.* [2] **53**. 45; H. u. E. E., *J. pr.* [2] **56**. 2; H. E., HUTH, *J. pr.* [2] **56**, 8, 28; v. SODEN, TREFF, *B.* **39**, 907, 912). Das Diphenylcarbamidsäurechlorid läßt sich hierbei nicht durch seine Homologen ersetzen (H. E., HUTH, *J. pr.* [2] **56**, 11). — Zur Abscheidung von citronellolhaltigem Geraniol (aus Geraniumöl) durch Überführung in das Acetylderivat mittels Essigsäureanhydrids bei 140° vgl.: MONNET, BA., *C. r.* **117**, 1092; PERTSCH, D. R. P. 80007; *Frdl.* IV, 1302; H. E., HUTH, *J. pr.* [2] **56**, 8, 32, 38; BE., G., *J. pr.* [2] **56**, 511. — Die Trennung von Geraniol und Citronellol gelingt durch Überführen in den sauren Phthalsäureester und Krystallisieren aus Ligroin, in welchem der saure Phthalsäureester des Geraniols in der Kältemischung unlöslich (vgl. aber dazu SCH. & Co., Bericht vom Oktober **1898**, S. 67), derjenige des Citronellols löslich ist (F., L., *C. r.* **126**, 1725; *Bl.* [3] **19**, 634; D. R. P. 101549, 106494; *C.* **1899** I, 1094; **1900** I, 882). — Über Trennung von Geraniol und Nerol s. S. 460 bei Nerol.

Geraniol ist eine nach Rosen riechende Flüssigkeit (JACOBSEN). Verändert sich allmählich unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs (J.; BE., G., *J. pr.* [2] **49**, 193). Bleibt bei —15° flüssig (J.). Kp_{17}: 120,5—122,5°; D^{20}: 0,8894; n_D^{20}: 1,4766 (SEMMLER, *B.* **23**, 1100; TI., SE., *B.* **26**, 2711). Kp_8: 107—107,6°; Kp_{10}: 110—111°; Kp_{18}: 121°; Kp_{760}: 230°; D^{15}: 0,8829; n_D^{15}: 1,4773 (BE., G., *J. pr.* [2] **49**. 190; **56**, 508). Kp_{10}: 110,5—111° (korr.) (E. E., *B.* **31**. 359); D_4^{15}: 0,8812 (H. u. E. E., *J. pr.* [2] **56**, 4). Kp_{20}: 123° (korr.); Kp_{750}: 228° (korr.); D^0: 0,8965 (F., L., *C. r.* **126**, 1725). Kp_3: 94°; Kp_{25}: 129° bis 130°; Kp_{760}: 229—230°; D^{15}: 0,8825 (v. So., TR., *B.* **39**, 913). Mischbar mit Alkohol und Äther; unlöslich in Wasser (J.). Ist optisch inaktiv (J.). Kryoskopisches Verhalten: BILTZ, *Ph. Ch.* **27**. 539. Oberflächenspannung und Viscosität: JEANCARD, SATIE, *Bl.* [3] **25**, 521.

1 Mol.-Gew. Geraniol bildet mit 1 Mol.-Gew. Benzoylhydroperoxyd Geraniolmonoxyd $C_{10}H_{18}O_2$ (s. Syst. No. 2381), mit 2 Mol.-Gew. Benzoylhydroperoxyd Geranioldioxyd $C_{10}H_{18}O_3$ (s. Syst. No. 2692) (PRILESCHAJEW, *B.* **42**, 4813). Beim Leiten über Kupfer unter vermindertem Druck bei 200° liefert Geraniol fast quantitativ Citral (BOUVEAULT, *Bl.* [4] **3**. 124). Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen je nach den Bedingungen Citral (SE., *B.* **23**, 2966) [und zwar hauptsächlich Citral a (TIEMANN, *B.* **31**, 3332; **32**. 116, 117)], oder 2-Methyl-hepten-(2)-on-(6) (TI., SE., *B.* **26**. 2720). Bei folgeweiser Oxydation mit $KMnO_4$ und mit Chromsäuregemisch werden Aceton und Lävulinsäure gebildet (TI., SE., *B.* **28**. 2130). — Gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff in Äther in Gegenwart von Platinschwarz 2.6-Dimethyl-octan und 2.6-Dimethyl-octanol-(8) (WILLSTÄTTER, MAYER, *B.* **41**, 1478). Beim Leiten mit Wasserstoff über erhitztes Ni treten je nach den Bedingungen auf: 2.6-Dimethyl-octan, 2.6-Dimethyl-octanol-(8), sowie ein cyclischer Alkohol $C_{10}H_{20}O$ und andere Produkte (ENKLAAR, *C.* **1907** II, 56; *B.* **41**, 2084). — Liefert mit Brom in Chloroform ein Tetrabromid vom Schmelzpunkt 70—71° (v. So., TR., *B.* **39**, 913). Addiert 2 Mol. $NaHSO_3$ unter Bildung der Verbindung $C_{10}H_{19}(SO_3Na)_2\cdot OH$ (s. Syst. No. 328) (LABBÉ, *Bl.* [3] **21**. 1079). — Wird beim Erhitzen mit Wasser auf 200° partiell in Linalool verwandelt (SCH. & Co., Bericht vom April **1898**. S. 25). Bei der Zers. des geranylphthalsauren Natriums durch Wasserdampf entsteht Linalool (ST., *J. pr.* [2] **60**, 252). Liefert mit überschüssiger Salzsäure ein Gemenge von Chloriden $C_{10}H_{17}Cl$, das, mit Kalilauge behandelt, neben zurückgebildetem Geraniol ca. 50% Linalool ergibt (TI., SE., *B.* **31**, 832). Bei der Einw. von HCl-Gas entsteht eine Verbindung $C_{10}H_{18}Cl_2$, welche beim Kochen mit Kaliumacetat Terpene liefert (BA., *C. r.* **117**, 121; BA., BOUVEAULT, *Bl.* [3] **15**, 595; REYCHLER, *Bl.* [3] **15**, 364). Beim Erhitzen mit $KHSO_4$ auf 170° entsteht Anhydrogeraniol $C_{10}H_{16}$ (s. u.) (SE., *B.* **24**, 683). Durch Erhitzen mit $ZnCl_2$ oder P_2O_5 entsteht Geranien $C_{10}H_{16}$ (s. u.) (J., *A.* **157**, 239). Liefert bei der Einw. von P_2O_5 in Petroläther Dipenten

$C_{10}H_{16}$ (ECKART, *B.* **24**, 4208). Aus Geraniol entsteht durch Ameisensäure je nach den Bedingungen Geranylformiat, das Formiat des (bei 35° schmelzenden) Terpineols (ST., *J. pr.* [2] **60**, 244), Terpinen (BE., G., *J. pr.* [2] **49**, 194), sowie Dipenten (BE., G., *J. pr.* [2] **53**, 237). Durch Eisessig mit 1—2 % Schwefelsäure entsteht neben Geranylacetat Terpineolacetat (ST., *J. pr.* [2] **60**, 247). Liefert beim Schütteln mit H_2SO_4 (von 5 %) Terpinhydrat (TI., SCHM., *B.* **28**, 2138; vgl. Z., *B.* **39**, 1792). Die Ester des Geraniols geben bei der Einw. von konz. Schwefelsäure oder Phosphorsäure Ester des Cyclogeraniols (s. Syst. No. 507); Geraniol selbst läßt sich auf diese Weise nicht direkt in Cyclogeraniol umlagern (HAARMANN, REIMER, D. R. P. 138141; *C.* **1903** I, 266). — Geraniol gibt bei der Einw. von alkoholischer Kalilauge bei 150° 2-Methyl-hepten-(2)-ol-(6) (BA., *C. r.* **126**, 1423; TI., *B.* **31**, 2990). — Beim Erhitzen mit Formaldehyd und Salzsäure entsteht eine Verbindung $C_{11}H_{20}O_2$ (s. u.) (GROPPLER, D. R. P. 136323; *C.* **1902** II, 1351). — Esterifizierung des Geraniols mit Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure in Gegenwart von H_2SO_4: CHARABOT, HÉBERT, *Bl.* [3] **25**, 888. Esterifizierung mittels Essigsäureanhydrids in Gegenwart von Pyridin: VERLEY, BÖLSING, *B.* **34**, 3354. Esterifizierungsgeschwindigkeit: ROURE-BERTRAND FILS, *C.* **1907** II, 464. — Physiolog. Verhalten: HILDEBRANDT, *B. Ph. P.* **4**, 251. Geht im Organismus des Kaninchens in 2-Methyl-6-methylsäure-octadien-(2.5)-säure-(8) (?) über (Unterschied von dem isomeren Nerol und Cyclogeraniol) (H., *A. Pth.* **45**, 121; *B. Ph. P.* **4**, 252).

Zum *Nachweis* in ätherischen Ölen dient vielfach die Chlorcalcium-Verbindung (s. u.). Nachweis mit Hilfe des Diphenylcarbamidsäureesters (F: 82°): H. E., HUTH, *J. pr.* [2] **56**, 27. Nachweis neben Citral: TI., *B.* **32**, 113. Nachweis von Citronellol in Geraniol: TI., SCHMIDT, *B.* **29**, 921. — Vgl. auch S. 458 bei Isolierung.

Quantitative Bestimmung mittels Phthalsäureanhydrids: SCH. & Co., *C.* **1899** II, 879; durch Überführung in Geranylacetat mit Essigsäureanhydrid + Pyridin: VERLEY, BÖLSING, *B.* **34**, 3355. — Vgl. auch S. 458 bei Isolierung.

Chlorcalcium-Verbindung ($CaCl_2 + 2C_{10}H_{18}O$?). Krystalle. Zersetzt sich beim Erwärmen und beim Übergießen mit Wasser (JACOBSEN, *A.* **157**, 235). Dient zur Isolierung und Charakterisierung von Geraniol (s. o.).

Geranien $C_{10}H_{16}$. *B.* Durch Erhitzen von Geraniol mit $ZnCl_2$ oder mit P_2O_5 (J., *A.* **157**, 239). — Flüssig. Kp: 162—164°. Spez. Gew.: 0,8425 bei 20°. Riecht nach frischen Möhren. — Oxydiert sich rasch an der Luft. Gibt mit HCl eine flüssige Verbindung. Bildet kein Terpinhydrat.

Anhydrogeraniol $C_{10}H_{16}$. *B.* Bei 20 Minuten langem Erhitzen von (1 Tl.) Geraniol mit (2 Tln.) $KHSO_4$ auf 170° (SEMMLER, *B.* **24**, 683). — Öl. Kp: 172—176°. Spez. Gew.: 0,8232 bei 20°. n_D: 1,4835 bei 20°.

Verbindung $C_{11}H_{20}O_2$. *B.* Aus Geraniol durch Erwärmen mit Formaldehyd und Salzsäure (GROPPLER, D. R. P. 136323; *C.* **1902** II, 1351). — Öl, bei 18 mm destillierbar. — Gibt mit ammoniak. Silberlösung einen Silberspiegel.

Methyl-geranyl-äther $C_{11}H_{20}O = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Geraniolnatrium und Methyljodid (BACON, *C.* **1908** II, 945). — Farbloses, geraniolähnlich riechendes Öl. Kp: 208—212°; Kp_{10}: 100—105°.

b) ***Nerol*** $C_{10}H_{18}O$. 2.6-Dimethyl-octadien-(2.6)-ol-(8) der Konfiguration:

$(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot CH_3$
$\qquad\qquad\qquad HO\cdot CH_2\cdot C\cdot H$. Zur Konstitution und Konfiguration vgl. ZEITSCHEL, *B.* **39**, 1783.

V. Findet sich frei bezw. verestert im Orangenblütenöl (Neroliöl) (HESSE, ZEITSCHEL, *J. pr.* [2] **66**, 502), im Petitgrainöl (v. SODEN, Z., *B.* **36**, 265; HEINE & Co., D. R. P. 150495; *C.* **1904** II, 69), im Rosenöl (ca. 5—10 %) (v. SO., TREFF, *B.* **37**, 1094), im mexikanischen Linaloeöl (von Burseraceen, vgl. WEHMER, Die Pflanzenstoffe, Phanerogamen [Jena 1911], S. 412), und zwar sowohl im linksdrehenden (des Holzes) (v. SO., T., *B.* **39**, 907 Anm.), wie im rechtsdrehenden (der Samen) (SCHIMMEL & Co., *C.* **1905** II, 1341; ROURE-BERTRAND FILS, *C.* **1909** I, 921), im Öl von Helichrysium angustifolium (HEINE & Co., D. R. P. 209382; *C.* **1909** I, 1785). Über Vorkommen von Nerol in Geraniol und Linalool enthaltenden ätherischen Ölen vgl. auch v. SO., T., *B.* **39**, 913. — *B.* Nerol entsteht neben Geraniol und Terpineol aus Linalool oder seinen Estern durch Isomerisierung mittels saurer Agenzien wie Essigsäureanhydrid, Ameisensäure, Eisessig-Schwefelsäure, verdünnte wäßr. Mineralsäure (Z., *B.* **39**, 1786; v. SO., T., *B.* **39**, 910 Anm., 1792; HEINE & Co., D. R. P. 165894, 165895, 165896; *C.* **1906** I, 423, 424). Neben Geraniol durch Reduktion von Citral mit Natriumamalgam in Alkohol (Z., *B.* **39**, 1790). — *Darst.* Nerol gewinnt man am besten aus Petitgrainöl (v. SO., Z., *B.* **36**, 265; HEINE

& Co., D. R. P. 150495; *C.* 1904 II, 69). Zur Isolierung aus seinem Gemisch mit Geraniol behandelt man mit $CaCl_2$, wodurch Geraniol größtenteils in Form seiner in Petroläther unlöslichen $CaCl_2$-Verbindung abgeschieden wird, während Nerol keine feste Verbindung mit $CaCl_2$ liefert (HESSE, Z., *J. pr.* [2] 66, 499, 502; v. So., Z.). Um aus diesem Roh-Nerol auch noch die letzten Beimengungen von Geraniol zu entfernen, erhitzt man es mit Diphenylcarbamidsäurechlorid und Pyridin und trennt die gebildeten Diphenylcarbamidsäureester durch fraktionierte Krystallisation aus niedrig siedendem Petroläther oder Methylalkohol, in denen das Geraniolderivat bei 0° viel weniger löslich ist als das Neroldérivat; man spaltet dann den Diphenylcarbamidsäureester (F: 52—53°) durch Erhitzen mit alkohol. Kali (v. So., T., *B.* 39, 907). — Öl, das in geeigneter Verdünnung einen sehr feinen und frischen Rosengeruch zeigt. Kp_{745}: 224—225°; Kp_{25}: 125°; D^{15}: 0,8813; optisch inaktiv (v. So., T., *Ch. Z.* 27, 897; *B.* 39, 910, 1793). — Bei vorsichtiger Oxydation mit kalter wäßr. Chromsäure entsteht anscheinend hauptsächlich Citral b (v. So., T., *B.* 39, 911; vgl. Z., *B.* 39, 1790). Addiert in Chloroformlösung 4 Atome Brom unter Bildung eines Tetrabromids (F: 118—119°) (v. So., Z., *B.* 36, 266; v. So., T., *B.* 39, 911). Liefert beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure Terpinhydrat; diese Reaktion verläuft beim Nerol etwa neunmal so schnell wie beim Geraniol (Z., *B.* 39, 1791). — Physiologisches Verhalten: HILDEBRANDT, *B. Ph. P.* 4, 251. Geht im Organismus des Kaninchens in gepaarte Glykuronsäuren über (Unterschied vom isomeren Geraniol) (HI.). — Verwendung zur Herstellung künstlicher Blumengerüche: HEINE & Co., D. R. P. 155287; *C.* 1904 II, 1677.

5. *2.6-Dimethyl-octadien-(2.7)-ol-(6)* $C_{10}H_{18}O = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH:CH_2$.

a) *Linksdrehendes 2.6-Dimethyl-octadien-(2.7)-ol-(6), l-Linalool, Licareol* $C_{10}H_{18}O = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH:CH_2$. *V.* Ist der Hauptbestandteil des Cayenne-Linaloeöls (Licari-kanali-Öl), welches durch Destillation des Holzes einer Lauracee bereitet wird (MORIN, *A. ch.* [5] 25, 427; BARBIER, *Bl.* [3] 9, 802). Im mexikanischen Linaloeöl, welches aus dem Holze von Burseraceen gewonnen wird (vgl. SEMMLER, Die ätherischen Öle, Bd. I [Leipzig 1906], S. 515). Im Ceylonzimtöl (WALBAUM, HÜTHIG, *J. pr.* [2] 66, 53; SCHIMMEL & Co., D. R. P. 134789; *C.* 1902 II, 1486). Im Zimtblätteröl (SCHIMMEL & Co., *C.* 1902 II, 1208). Im Sassafrasblätteröl (POWER, KLEBER, *C.* 1897 II, 42). Im deutschen Rosenöl (WALBAUM, STEPHAN, *B.* 33, 2304). Im Petitgrainöl (SEMMLER, TIEMANN, *B.* 25, 1186; vgl. T., *B.* 31, 834). Im Orangenblütenöl (HESSE, ZEITSCHEL, *J. pr.* [2] 66, 493; vgl. TIEMANN, SEMMLER, *B.* 26, 2712; T., *B.* 31, 834). Im Limettöl (GILDEMEISTER, *Ar.* 233, 174). Im Bergamottöl (SEMMLER, TIEMANN, *B.* 25, 1183; BERTRAM, WALBAUM, *J. pr.* [2] 45, 602; BARBIER, *Bl.* [3] 9, 1002). Im Lavendelöl (SEMMLER, TIEMANN, *B.* 25, 1187; BERTRAM, WALBAUM, *J. pr.* [2] 45, 596; vgl. T., *B.* 31, 834). Über Bildung und Entwicklung im Bergamottöl und Lavendelöl vgl. CHARABOT, *A. ch.* [7] 21, 214. Im smyrnaer Origanumöl (vgl. GILDEMEISTER, HOFFMANN, Die ätherischen Öle, Bd. III [Leipzig 1916], S. 517). Im Basilicumöl (DUPONT, GUERLAIN, *C. r.* 124, 300).

Über das Vorkommen von Linalool in ätherischen Ölen finden sich noch folgende Angaben, aus welchen das optische Verhalten des aufgefundenen Linalools nicht zu ersehen ist: Vorkommen im Jasminblütenöl (HESSE, MÜLLER, *B.* 32, 772), im Gardeniaöl (PARONE, *C.* 1902 II, 703), im Rindenöl von Cinnamomum pedatinervium (GOULDING, *Soc.* 83, 1099). Fernere Angaben über das Vorkommen von l-Linalool in ätherischen Ölen s. GILDEMEISTER, HOFFMANN, Die ätherischen Öle, Bd. I [Leipzig 1910], S. 369.

Isolierung von Linalool als saures Phthalat: TIEMANN, *B.* 31, 839; CHARABOT, *A. ch.* [7] 21, 232.

Öl von charakteristischem, an Maiglöckchen erinnerndem Geruch. Siedet nicht ganz unzersetzt bei ungefähr 195° (SEMMLER, *B.* 24, 207). Kp_{14}: 86—87°; D^{20}: 0,8622; n_D: 1,46108; $[\alpha]_D$: —19° 37′ (TIEMANN, *B.* 31, 834). Kp_{18}: 90—91°; Kp_{760}: 197—200°; D^{15}: 0,871; n_D^{22}: 1,46040 (WALBAUM, STEPHAN, *B.* 33, 2305). Kp_{738}: 197—197,7°; Kp_{20}: 96° bis 98,3°; D^{15}: 0,8657 (HESSE, ZEITSCHEL, *J. pr.* [2] 66, 493). Kryoskopisches Verhalten: BILTZ, *Ph. Ch.* 27, 541. Oberflächenspannung und Viscosität: JEANCARD, SATIE, *Bl.* [3] 25, 521. — 1 Mol.-Gew. bildet mit 1 Mol.-Gew. Benzoylhydroperoxyd Linaloolmonoxyd $C_{10}H_{18}O_2$ (Syst. No. 2381), mit 2 Mol.-Gew. Benzoylhydroperoxyd Linalooldioxyd $C_{10}H_{18}O_3$ (Syst. No. 2692) (PRILESCHAJEW, *B.* 42, 4813). Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht Citral (BERTRAM, WALBAUM, *J. pr.* [2] 45, 599). Bei folgeweiser Behandlung mit $KMnO_4$ und mit Chromsäure entstehen Aceton und Lävulinsäure (T., S., *B.* 28, 2130). Die Hydrierung mit Wasserstoff in Gegenwart von Kupfer oder Nickel führt zu 2.6-Dimethyloctan und 2.6-Dimethyloctanol-(6) (ENKLAAR, *C.* 1907 II, 56; *B.* 41, 2084; *R.* 27, 412). Wird durch Natrium + Alkohol zu Linaloolen $C_{10}H_{18}$ (S. 261) reduziert (SEMMLER,

B. 27, 2520). Beim Erhitzen von l-Linalool mit Natrium im luftverdünnten Raume entsteht l-Linaloolnatrium neben etwas Linaloolen (TIEMANN, B. 31, 838). Linalool nimmt direkt 4 Atome Brom auf (BARBIER, Bl. [3] 9, 1003). Läßt man Linalool mit gesättigter Salzsäure einen Monat lang im Sonnenlicht stehen, so bildet sich eine inaktive Flüssigkeit der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}Cl_2$, die bei der Destillation mit Kalkhydrat einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ liefert (MORIN, C. r. 94, 733; BARBIER, Bl. [3] 7, 396; 9, 805). Linalool gibt beim Erhitzen mit Schwefel auf 160—170° eine Verbindung $C_{10}H_{18}OS_2$ (s. u.) (ERDMANN, A. 362, 146; KOCH, D. R. P. 214950; C. 1909 II, 1781). Wird beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge nicht wesentlich verändert (CHARABOT, Bl. [3] 21, 549). Beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure entstehen Geraniol, Nerol, d-Terpineol und Terpinhydrat (TIEMANN, SCHMIDT, B. 28, 2137; ZEITSCHEL, B. 39, 1789). Reagiert mit konz. Ameisensäure heftig unter Bildung von Terpinen und Dipenten (BERTRAM, WALBAUM, J. pr. [2] 45, 601); erfolgt die Einw. der Ameisensäure unter Kühlung, so bilden sich keine Terpene, sondern d-Terpineol, Geraniol und Nerol (STEPHAN, J. pr. [2] 58, 116; ZEITSCHEL, B. 39, 1788). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid erfolgt Isomerisierung zu Geraniol (BARBIER, C. r. 116, 1200; BOUCHARDAT, C. r. 116, 1253; BERTRAM, GILDEMEISTER, J. pr. [2] 49, 192), d-Terpineol (STEPHAN J. pr. [2] 58, 111; SCHIMMEL & Co., Bericht vom April 1898, S. 34) und Nerol (ZEITSCHEL, B. 39, 1786; HEINE & Co., D. R. P. 165894; C. 1906 I, 423). Dieselben Alkohole werden bei der Einw. von Eisessig in Gegenwart von etwas H_2SO_4 gebildet (STEPHAN, J. pr. [2] 58, 117: ZEITSCHEL, B. 39, 1788). Über die Esterifizierung des Linalools vgl.: CHARABOT, HÉBERT, Bl. [3] 25, 884, 890; ROURE-BERTRAND FILS, C. 1907 II, 464. Linalool gibt mit Alkylmagnesiumchloriden eine Chlormagnesiumverbindung, die mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid Linalylacetat liefert (HOUBEN, D. R. P. 162863; C. 1905 II, 1060).

Nachweis in ätherischen Ölen durch Überführung in Carbanilsäurelinalylester mittels Phenylisocyanats: SCHIMMEL & Co., C. 1902 II, 1207.

Zur *quantitativen Bestimmung* des Linalools durch Acetylierung vgl.: BOULEZ, C. 1907 I, 675; Bl. [4] 1, 117; WALBAUM, MÜLLER, C. 1909 II, 2160.

Verbindung $C_{10}H_{18}OS_2$. B. Aus 25 g Linalool und 30 g Schwefel bei 160—170° (ERDMANN, A. 362, 146). — Dickflüssig, schwer löslich.

Methyläther des Linalools, Methyl-linalyl-äther $C_{11}H_{20}O = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CH_3$. B. Aus Linaloolnatrium und Methyljodid (BACON, C. 1908 II, 945; vgl. BARBIER, Bl. [3] 7, 396). — Kp: 189—192°.

Äthyläther $C_{12}H_{22}O = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot C_2H_5$. Siedet gegen 210° (BARBIER, Bl. [3] 7, 397).

Allyläther $C_{13}H_{22}O = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot C_3H_5$. Farblose Flüssigkeit. Kp_{15}: 103—105°. D_4^0: 0,8722; D_4^{20}: 0,8665 (HALLER, MARCH, C. r. 138, 1667).

b) ***Rechtsdrehendes 2.6-Dimethyl-octadien-(2.7)-ol-(6), d-Linalool, Coriandrol*** $C_{10}H_{18}O = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH:CH_2$. V[1]). Im Corianderöl (KAWALIER, J. 1852, 624; GROSSER, B. 14, 2485; BARBIER, Bl. [3] 9, 914) zu etwa 70% (WALBAUM, MÜLLER, C. 1909 II, 2160). Im mexikanischen Linaloesamenöl (ROURE-BERTRAND FILS, C. 1909 I, 921; vgl. SCHIMMEL & Co., C. 1905 II, 1341). Im Muskatnußöl (POWER, SALWAY, Soc. 91, 2045, 2049). Im Wartaraöl (SCHIMMEL & Co., C. 1901 I, 1008). Im Neroliportugalöl, dem äther. Blütenöl der süßen Orangen (Citrus aurantium dulcis) (THEULIER, Bl. [3] 27, 279). Im äther. Schalenöl der süßen Orangen (STEPHAN, J. pr. [2] 62, 529). Höchstwahrscheinlich im äther. Öl der Zweige von Citrus Aurantium Risso und von Citrus Limonum (LITTERER, Bl. [3] 33, 1080, 1082).

Siedet nicht ganz unzersetzt bei 194—198°; Kp_{20}: 85—90°; D^{20}: 0,8679; n_D^{20}: 1,4652 (SEMMLER, B. 24, 206). $Kp_{13,5}$: 93—94°; D^0: 0,8820 (BARBIER, Bl. [3] 9, 914). Kp_{12}: 85—86°; $D^{17,5}$: 0,8726; n_D: 1,46455 (TIEMANN, SCHMIDT, B. 31, 834). Kp_{13}: 86°; Kp_{760}: 198—200°; D^{15}: 0,869; n_D^{15}: 1,46438; $[\alpha]_D^{15}$: +19° 18′ (STEPHAN, J. pr. [2] 62, 529). D^{15}_4: 0,8723; α_D: +9° 2′; n_D^{20}: 1,46229 (SCHIMMEL & Co., C. 1905 II, 1341). Löslich in 10 Vol. 50%igem und in 4 Vol. 60%igem Alkohol (SCH. & Co.). — Beim Erhitzen mit Natrium im luftverdünnten Raum entsteht d-Linaloolnatrium neben etwas Linaloolen $C_{10}H_{16}$ (TIEMANN, B. 31, 838). Nimmt direkt 4 Atome Brom auf (SEMMLER, B. 24, 207; BARBIER, Bl. [3] 9, 914). Reagiert mit HCl-Gas energisch unter Bildung einer inaktiven flüssigen Verbindung $C_{10}H_{18}Cl_2$, welche beim Erhitzen mit Kaliumacetat in HCl und $C_{10}H_{16}$ zerfällt (BARBIER, Bl. [3] 9, 915). Bei längerem Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure wird Terpinhydrat gebildet (TIEMANN, SCHMIDT, B. 28, 2137). Bei Einw. von konzentrierter Ameisensäure unter Kühlung entsteht l-Terpineol (STEPHAN, J. pr. [2] 58, 119); vgl. dazu ZEITSCHEL,

---

1) Vgl. auch Vorkommen von l-Linalool S. 460.

B. **39**, 1780). Acetylierung: HOUBEN, D. R. P. 162863; *C.* **1905 II**, 1060. — Nachweis und Bestimmung s. S. 461 bei l-Linalool.

c) ***Inaktives 2.6-Dimethyl-octadien-(2.7)-ol-(6), d.l-Linalool*** $C_{10}H_{18}O$ = $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus dem Gemenge von Chloriden $C_{10}H_{17}Cl$, welches aus Geraniol durch Salzsäure entsteht, durch Digerieren mit alkoholischem Kali (SEMMLER, TIEMANN, *B.* **31**, 832). Aus geranylphthalestersaurem Natrium bei der Wasserdampfdestillation der neutralen Lösung (STEPHAN, *J. pr.* [2] **60**, 252). Beim Erhitzen von Geraniol mit Wasser auf 200° (SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1898**, S. 25). — Vergeblicher Versuch zur Aktivierung: BARBIER, *Bl.* [3] **25**, 830.

d) Als 2.6-Dimethyl-octadien-(2.7)-ol-(6) $C_{10}H_{18}O = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH:CH_2$ angesprochen wird auch das ***Myrcenol***, welches durch Hydratation von Myrcen erhalten wurde (POWER, KLEBER; vgl. BARBIER, *C. r.* **132**, 1048; *Bl.* [3] **25**, 687). — Farblose, stark riechende Flüssigkeit. Kp_{10}: 99—101°. $D^{14,5}$: 0,9012. n_D: 1,47787. Polymerisiert sich leicht. — Bei der Oxydation mit Chromsäuremischung entstehen ein Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ (verschieden von Citral), Aceton und Lävulinsäure. Das Carbanilsäurederivat schmilzt bei 68° (ENKLAAR, *R.* **26**, 169).

Nach SEMMLER (*B.* **34**, 3129) ist das Myrcenol keine einheitliche Verbindung.

6. ***Apopinol*** $C_{10}H_{18}O$. *V.* Im Apopinöl (Syst. No. 4728) (KEIMAZU; vgl. SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1904**, S. 10; *C.* **1904 I**, 1263). — Farblose, charakteristisch riechende Flüssigkeit. Kp: 197—199°. D^{18}: 0,8942. α_D: +6° 4′. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Citral.

Ist nach GILDEMEISTER (Die ätherischen Öle, 2. Aufl. Bd. II [Leipzig **1913**], S. 589) wahrscheinlich unreines Linalool.

7. ***4-Propyl-heptadien-(1.6)-ol-(4), Diallyl-propyl-carbinol*** $C_{10}H_{18}O$ = $(CH_2:CH\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Buttersäureäthylester, Allyljodid und Zink (P. u. A. SAIZEW, *A.* **193**, 362). Aus Buttersäureanhydrid, Allyljodid und Zinkspänen in Äther (A. SAI., *J. pr.* [2] **76**, 102). — Kp: 192—194°; D_0^0: 0,87939; D_{20}^{20}: 0,86412; D_0^{20}: 0,86286 (A. SAI.). $Kp_{756,7}$: 194°; D_0^0: 0,8707; D_0^{20}: 0,8564 (P. u. A. SAI.). Ausdehnungskoeffizient: P. u. A. SAI. D^0: 0,8795; Ausdehnungskoeffizient, Refraktionskoeffizient, Molekularrefraktion: KANONNIKOW, Dissertation, Kasan 1880. Verbrennungswärme bei konst. Druck: 1487,0 Cal. (SUBOW, *C.* **1903 II**, 1415). — Zersetzt sich bei öfterem Destillieren unter Wasserabscheidung (P. u. A. SAI.). Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen CO_2, Essigsäure, Buttersäure u. a. Säuren (P. u. A. SAI.). Verbindet sich begierig mit Brom zu einer sehr unbeständigen Verbindung (P. u. A. SAI.). Durch Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht der Alkohol $(HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ (MARKO, *C.* **1901 I**, 997).

8. ***4-Methoäthyl-heptadien-(1.6)-ol-(4), Diallyl-isopropyl-carbinol*** $C_{10}H_{18}O = (CH_2:CH\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobuttersäureäthylester, Allyljodid und Zink (RIABININ, A. SAIZEW, *A.* **197**, 70). Aus Isobuttersäureanhydrid, Allyljodid und Zinkspänen in Äther (A. SAI., *J. pr.* [2] **76**, 103). — $Kp_{750,8}$: 187—188°; D_0^0: 0,88859; D_{20}^{20}: 0,87259; D_0^{20}: 0,87133 (A. SAI.). Kp: 182—185° (korr.); D_0^0: 0,8647; D_0^{20}: 0,8512 (R., A. SAI.). Ausdehnungskoeffizient: R., A. SAI. — Oxydiert sich beim Stehen an der Luft. Gibt beim Kochen mit Chromsäuregemisch CO_2 und Essigsäure (R., A. SAI.).

9. ***2.4.6-Trimethyl-heptadien-(2.5)-ol-(4)*** $C_{10}H_{18}O = (CH_3)_2C:CH\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Aus Phoron und Methylmagnesiumjodid (VON FELLENBERG, *B.* **37**, 3579). — Nadeln. F: 57,5°. $Kp_{0,25}$: 43—46°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich. Riecht in geschmolzenem Zustande nach Campher. — Geht an der Luft in eine nach Pfefferminz riechende Flüssigkeit der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O_2$ über. Spaltet sehr leicht Wasser ab unter Bildung von 2.6-Dimethyl-4-methylen-heptadien-(2.5).

7. Alkohole $C_{11}H_{20}O$.

1. ***2.6-Dimethyl-nonadien-(2.6)-ol-(8), a-Methyl-geraniol*** $C_{11}H_{20}O = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Citral und Methylmagnesiumhalogenid (BAYER & Co., D. R. P. 153120, 154656; *C.* **1904 II**, 624, 1269). — Wasserhelle Flüssigkeit. Kp_{12}: 112—113°. Riecht rosenähnlich.

2. ***2.6-Dimethyl-nonadien-(2.8)-ol-(6), Homolinalool*** $C_{11}H_{20}O = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Beim allmählichen Eintragen eines Gemisches aus 150 g Allyljodid und 120 g 2-Methyl-hepten-(2)-on-(6) in granuliertes Zink (TIEMANN,

Schmidt, *B.* **29**, 693; Barbier, Bouveault, *C. r.* **122**, 843). — Flüssig. Kp_{10}: 99—101° (B., B.). Kp_{14}: 102—104°; D^{20}: 0,8618; n_D: 1,46534 (T., Sch.). — Zerfällt mit starken organischen Säuren oder $KHSO_4$ in Wasser und den cyclischen Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{18}$ (s. Syst. No. 461) (T., Sch.; Grignard, *A. ch.* [7] **24**, 480).

8. Alkohole $C_{12}H_{22}O$.

1. *2-Methyl-undecin-(5)-ol-(4)* $C_{12}H_{22}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C:C\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Aus der aus n-Amyl-acetylen und $C_2H_5\cdot MgBr$ entstehenden Magnesiumverbindung und Isovaleraldehyd (Moureu, *Bl.* [3] **33**, 155). — Nicht ganz rein erhalten. Kp_{10}: 115—120°.

2. *2.6-Dimethyl-decadien-(2.6)-ol-(8), α-Äthyl-geraniol* $C_{12}H_{22}O = (CH_3)_2C: CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Citral und Äthylmagnesiumbromid (Bayer & Co., D.R.P. 153120, 154656; *C.* **1904** II, 624, 1269). — Kp_{14}: 120°. Riecht rosenähnlich.

3. *2.6-Dimethyl-decadien-(2.6)-ol-(10)* $C_{12}H_{22}O = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3): CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Citrylidenessigester durch Natrium + Alkohol (Bouveault, Blanc, D.R.P. 164294; *C.* **1905** II, 1700). — Kp_{16-18}: 150—155°.

4. Alkohole $C_nH_{2n-4}O$.

1. Penten-(4)-in-(1)-ol-(4)(?) $C_5H_6O = CH:C\cdot CH_2\cdot C(OH):CH_2$ (?).

Äthyläther $C_7H_{10}O = CH:C\cdot CH_2\cdot C(O\cdot C_2H_5):CH_2$ (?). *B.* Aus $CH_2:CCl\cdot CH_2\cdot CCl: CH_2$ (?) und alkoholischem Kali bei 100° (Combes, *A. ch.* [6] **12**, 223). — Flüssig. Kp: 155°. — Verharzt beim Aufbewahren. Fällt ammoniakalische Lösungen von $AgNO_3$ und Cu_2Cl_2. Absorbiert sehr heftig (zunächst) 4 At. Brom.

2. 4-[Propen-(4²)-yl]-heptadien-(1.6)-ol-(4), Triallyl-carbinol $C_{10}H_{16}O = (CH_2:CH\cdot CH_2)_3C\cdot OH$.

B. Neben anderen Produkten, bei der Einw. von Zn auf ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäureäthylester und 3 Mol.-Gew. Allyljodid in Äther (A. Reformatski, *B.* **41**, 4086; *C.* **1909** I, 736). — Terpenartig riechende Flüssigkeit. Kp: 191—192°. D_0^{21}: 0,8783; D_4^{21}: 0,8781. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther. n^{21}: 1,468. — Wird durch 1%ige $KMnO_4$-Lösung in den nicht rein isolierten Alkohol $C_{10}H_{16}(OH)_7$ übergeführt. Wird durch 3%ige $KMnO_4$-Lösung zu Oxalsäure oxydiert. Einw. von Brom: R.

3. 4-[Propen-(4²)-yl]-octadien-(1.7)-ol-(4), Diallyl-allylomethyl-carbinol $C_{11}H_{18}O = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_2\cdot CH:CH_2)_2$.

B. Bei der Einw. von Zink auf ein Gemisch von 3 Mol.-Gew. Allyljodid und 1 Mol.-Gew. Chloressigester in äther. Lösung, neben anderen Produkten (A. Reformatski, *B.* **41**, 4091; *C.* **1909** I, 736). — Dickes Öl von schwachem, pfefferminzartigem Geruch. Kp: 217°. D_0^{21}: 0,8823; D_4^{21}: 0,8822. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther. n^{19}: 1,474. Einw. von Brom: R.

4. 4-Methyl-5-[propen-(5²)-yl]-octadien-(1.7)-ol-(5), Diallyl-[α-allyloäthyl]-carbinol $C_{12}H_{20}O = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C(OH)(CH_2\cdot CH:CH_2)_2$.

B. Bei der Einw. von Zink auf ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. α-Brompropionsäureester und 3 Mol.-Gew. Allyljodid in Äther, neben anderen Produkten (A. Reformatski, *B.* **41**, 4094; *C.* **1909** I, 736). — Öl von schwachem, terpentinartigem Geruch. Kp: 223—224°. D_0^{22}: 0,8762; D_4^{22}: 0,8760. n^{22}: 1,4692.

5. Alkohole $C_{13}H_{22}O$.

1. *4-Äthyl-5-[propen-(5²)-yl]-octadien-(1.7)-ol-(5), Diallyl-[α-allylopropyl]-carbinol* $C_{13}H_{22}O = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot C(OH)(CH_2\cdot CH:CH_2)_2$. *B.* Bei der Einw. von Zink auf ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. α-Brombuttersäureäthylester und 3 Mol.-Gew. Allyljodid in Äther, neben anderen Produkten (A. Reformatski, *B.* **41**, 4096; *C.* **1909** I, 736). — Öl von terpenartigem Geruch. Kp: 235—236°. D_0^{19}: 0,883; D_4^{19}: 0,8817. n^{19}: 1,471. — Zersetzt sich bei wiederholter Destillation unter Wasserabspaltung.

2. *4.4-Dimethyl-5-[propen-(5²)-yl]-octadien-(1.7)-ol-(5). Diallyl-[α-allylo-isopropyl]-carbinol* $C_{13}H_{22}O = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C(OH)(CH_2\cdot CH{:}CH_2)_2$. *B.* Bei der Einw. von Zink auf ein Gemisch von 3 Mol.-Gew. Allyljodid und 1 Mol.-Gew. α-Bromisobuttersäureäthylester in Äther, neben anderen Produkten (A. Reformatski, *B.* 41, 4099; *C.* 1909 I, 736). — Öl von terpenartigem Geruch. Kp: 235°. D_0^{12}: 0,8942; D_4^{12}: 0,8928. n^{19}: 1,4760. — Zersetzt sich bei wiederholter Destillation unter Wasserabspaltung.

6. 2.6.10-Trimethyl-undecatrien-(2.6.8)-ol-(10), Citryliden-tert.-butylalkohol $C_{14}H_{24}O = (CH_3)_2C{:}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3){:}CH\cdot CH{:}CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$.

B. Aus Citrylidenessigsäureester und Methylmagnesiumjodid (Verley, D. R. P. 160834; *C.* 1905 II, 179). — Kp_{18}: 154°. D^{15}: 0,890. — Beim Erhitzen mit 5%iger Schwefelsäure entsteht Cyclocitryliden-tert.-butylalkohol (s. Syst. No. 510).

7. Alkohole $C_{15}H_{26}O$.

1. *Farnesol* $C_{15}H_{26}O$. *V.* Im Moschuskörneröl, Lindenblütenöl und den Blütenölen verschiedener Akazienarten (Haarmann & Reimer, D. R. P. 149603; *C.* 1904 I, 975). — *Darst.* Man behandelt die Öle, nach Verseifung der Ester, mit Phthalsäureanhydrid oder Bernsteinsäureanhydrid und zerlegt das so erhaltene Farnesol-phthalat bezw. -succinat. — Fast farbloses Öl. Kp_{10}: 160°. D^{18}: 0,885. n_D: 1,88. Besitzt feinen blumigen Geruch. — Verwendung von Farnesol zur Herstellung synthetischer Blumengerüche: Haarmann & Reimer, D. R. P. 150501; *C.* 1904 I, 1507.

Ein wahrscheinlich mit Farnesol identischer Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$ läßt sich aus Rosenöl (zu ca. 1%) isolieren (v. Soden, Treff, *B.* 37, 1095). — Öl von blumigem, an Cedernholz erinnerndem Geruch. Kp_4: 149°. D^{15}: 0,894. Inaktiv. — Addiert 6 Atom Brom.

2. *Nerolidol* $C_{15}H_{26}O$. *V.* Im Orangeblütenöl zu ca. 6% (Hesse, Zeitschel, *J. pr.* [2] 66, 503). — Kp_8: 128—129°; Kp_{25}: 164—165°; Kp_{760}: 276—277°. D^{15}: 0,880. Optische Drehung: +13° 32'. — Ist wahrscheinlich ein aliphatischer Sesquiterpenalkohol.

5. Alkohol $C_nH_{2n-6}O$.

Alkohol $C_{16}H_{26}O(?) = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(C{:}C\cdot CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C{:}C\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3(?)$. *B.* Entsteht neben γ-n-Amyl-propargylalkohol $C_5H_{11}\cdot C{:}C\cdot CH_2\cdot OH$ bei der Einw. von Polyoxymethylen auf die Natriumverbindung des n-Amyl-acetylens in Äther (Moureu, Desmots, *C. r.* 132, 1225; *Bl.* [3] 27, 363). — Farbloses Öl. Kp_{18}: 178°. Erstarrt nicht bei —23°. D^{19}: 0,892. n_D^{19}: 1,474.

B. Dioxy-Verbindungen.

(Zweiwertige Alkohole, Glykole.)

1. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n+2}O_2$.

(Alkandiole.)

Die Einw. von wasserentziehenden Mitteln oder verd. Säuren führt bei 1.2-Diolen zur Bildung von Aldehyden und Ketonen (z. B. Propionaldehyd und Aceton aus $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2(OH)$). 1.4- und 1.5-Diole gehen durch mäßig verd. Schwefelsäure in monomolekulare cyclische Oxyde über, z. B.:

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot OH \\ | \\ CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2{-}CH_2 \\ |\qquad\quad >O \\ CH_2{-}CH\cdot CH_3 \end{array}.$$

1.3-Diole gehen mit Schwefelsäure in Doppeloxyde über, z. B. $C_{10}H_{20}O_2$ aus $(CH_3)_2C(CH_2\cdot OH)_2$; nebenher entstehen Aldehyde und Ketone (Lieben, *M.* 23, 60; s. ferner Krassuski, *C.* 1902 II, 1095). Ditertiäre 1.2-Diole („Pinakone", vgl. S. 269), welche Methyl an den hydroxylierten C-Atomen enthalten, erleiden die „Pinakolin-Umlagerung" zu Ketonen mit einem tertiären Alkyl unter Wanderung eines Methyls, im einfachsten Falle:

$$(CH_3)_2C(OH)\cdot C(OH)(CH_3)_2 - H_2O = CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)_3;$$

zur Deutung dieser Reaktion vgl.: Zelinsky, Zelikow, *B.* 34, 3251 Anm.; Delacre, *Bl.*

[4] 1, 987; TIFFENEAU, *A. ch.* [8] 10, 373; *Bl.* [4] 1, 1221. Pinakone, welche nur höhere Alkyle als Methyl an den hydroxylierten C-Atomen enthalten, liefern beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure nicht Ketone, sondern ungesättigte Kohlenwasserstoffe und gesättigte cyclische Oxyde (LIEBEN, *M.* 26, 35; GOLDBERGER, TANDLER, *M.* 26, 1473; SASNEC, *M.* 28, 739).

1. Äthandiol-(1.2), α.β-Dioxy-äthan, Äthylenglykol, Glykol $C_2H_6O_2 = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$.

B. Man stellt aus Äthylenbromid und Silberacetat das Glykoldiacetat dar und verseift dieses durch Erhitzen mit festem Kaliumhydroxyd (WURTZ, *A. ch.* [3] 55, 406). Aus Äthylenbromid und Wasser bei 140—150° (NIEDERIST, *A.* 186, 393). Beim Erhitzen von Äthylenchlorid oder Äthylenbromid mit PbO und dem 15—20fachen Volumen Wasser auf 140—170° (ELTEKOW, *B.* 6, 558). Aus Äthylenchlorojodid und feuchtem Silberoxyd bei 160—200° (SIMPSON, *A. Spl.* 6, 253). Entsteht in geringer Menge beim Eindampfen einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Neurin, neben Trimethylamin und anderen Produkten (WURTZ, *A. Spl.* 6, 200). Bei der Oxydation von Äthylen durch kalte wäßrige Kaliumpermanganat-Lösung (WAGNER, *B.* 21, 1234).

Darst. Man kocht 8—10 Stunden 188 g Äthylenbromid, 138 g K_2CO_3 und 1 l Wasser am Rückflußkühler, gibt dann weitere 188 g Äthylenbromid und 138 g K_2CO_3 hinzu, kocht abermals und wiederholt diese Operationen bis 1128 g Äthylenbromid verbraucht sind; das ausgeschiedene KBr wird von Zeit zu Zeit abgesogen (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* 69, 176; vgl. ZELLER, HÜFNER, *J. pr.* [2] 11, 229; STEMPNEWSKY, *A.* 192, 241; ERLENMEYER, *A.* 192, 255; GROSHEINTZ, *Bl.* [2] 31, 293). Bei 130-stündigem Erhitzen von Äthylenbromid mit 26 Teilen Wasser in geschlossenen Gefäßen auf 100° erhält man über 60% der theoretischen Ausbeute an Glykol (NIEDERIST, *A.* 196, 354). Man bereitet durch 4-stündiges Erhitzen von 300 g Kaliumacetat mit 300 g Methylalkohol 25 g Wasser und 290 g Äthylenbromid auf 150° Glykoldiacetat (HENRY, *Bl.* [3] 17, 207); man verseift dann das Diacetat durch Erhitzen mit pulverisiertem Calciumhydroxyd (H., *R.* 18, 225) oder durch kurzes Kochen mit Methylalkohol, der $2^1/_2$% Chlorwasserstoff enthält (H., *C.* 1907 I, 1314; vgl. GATTERMANN „Praxis des organischen Chemikers", 12. Aufl. [Leipzig 1914], S. 186) und fraktioniert das erhaltene Glykol im Vakuum.

Süßschmeckende, dickliche, farblose Flüssigkeit. Erscheint bei durchfallendem Lichte in dicken Schichten blaugefärbt (SPRING, *C.* 1908 I, 1041; *R.* 27, 117). Erstarrt bei starkem Abkühlen zu stern- oder federförmigen Krystallen. E. und F: —11,5° (BOUCHARDAT, *C. r.* 100, 453; DE FORCRAND, *C. r.* 132, 569). F: —15,6° (LADENBURG, KRÜGEL, *B.* 33, 638). $Kp_{764,5}$: 197—197,5° (korr.) (WURTZ, *A. ch.* [3] 55, 411). Kp_{760}: 197,37° (LOUGUININE, *A. ch.* [7] 13, 330). Kp_{760}: 197° (korr.) (DE F., *C. r.* 132, 569). $Kp_{244,3}$: 186,5°; $Kp_{237,3}$: 173,2°; Kp_{101}: 140,8°; Kp_{88}: 136,7°; Kp_{44}: 122,5° (DE F., *C. r.* 132, 688). — D^0: 1,1297 (DE FORCRAND, *C. r.* 132, 569, 689). D^{25}: 1,1097 (GETMAN, *Am. Soc.* 30, 1078). $D^{19,5}_4$: 1,1134; $D^{132,5}_4$: 1,0230 (EIJKMAN, *R.* 14, 187). $D^0_{4\,vac}$: 1,1270; $D^{25}_{4\,vac}$: 1,1098; $D^{50}_{4\,vac}$: 1,0919 (WALDEN, *Ph. Ch.* 59, 394; 65, 143). D^{11}_4: 1,11886; $D^{17,5}_4$: 1,11479; D^{85}_4: 1,06757; $D^{132,5}_4$: 1,02340 (SCHWERS, *C.* 1909 I, 515; *R.* 28, 44). — Glykol mischt sich in jedem Verhältnis mit Wasser (WURTZ). Nimmt aus der Luft im Laufe einer Woche 30%, im Laufe zweier Wochen 60% Wasser auf (DE FORCRAND, *C. r.* 132, 689). Wärmetönung beim Mischen mit Wasser: DE FORCRAND, *C. r.* 132, 689; SCHWERS, *C.* 1909 I, 515; *R.* 28, 57. Dichte von Glykol-Wasser-Gemischen: SCHWERS, *C.* 1909 I, 515; *R.* 28, 47. Viscosität von Glykol-Wasser-Gemischen: DUNSTAN, *Soc.* 87, 13; *Ph. Ch.* 51, 734. Glykol wird aus der wäßrigen Lösung durch KOH und K_2CO_3 nicht abgeschieden (KNORR, *B.* 30, 912 Anm. 3). Es kann aus seiner wäßrigen Lösung durch Fraktionierung leicht wasserfrei gewonnen werden (KNORR, *B.* 30, 912 Anm. 4). Glykol ist mit Alkohol in jedem Verhältnis mischbar (WURTZ, *A. ch.* [3] 55, 412). 1,1 Tl. Glykol löst sich in 100 Tln. Äther (KNORR, *B.* 30, 912 Anm. 1). Glykol wirkt auf Salze ionisierend (WALDEN, *Ph. Ch.* 54 137). Löst $Ca(OH)_2$ und sehr leicht Ätzkali (WURTZ, *A. ch.* [3] 55, 412). Lösungsvermögen für verschiedene Salze: WALDEN, *Ph. Ch.* 55, 683; OECHSNER DE CONINCK, *C.* 1905 II, 883, 1234. Viscosität der Lösungen von KI in Glykol: GETMAN, *Am. Soc.* 30, 1078. — Brechungsindex des Glykols: n^{25}_D: 1,43063 (WALDEN, *Ph. Ch.* 59, 394). n^{20}_α: 1,42590; n^{20}_β: 1,43251; n^{20}_γ: 1,43662 (LANDOLT, *Ann. d. Physik* 122, 557). $n^{19,5}_\alpha$: 1,43098; $n^{19,5}_\beta$: 1,43828; $n^{132,5}_\alpha$: 1,39406; $n^{132,5}_\beta$: 1,40063 (EIJKMAN, *R.* 14, 187). — Dampftension: DE FORCRAND, *C. r.* 132, 689. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* 65, 143; 66, 395; TRAUBE, *B.* 42, 2186. Viscosität: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 673; WALDEN, *Ph. Ch.* 55, 219; GETMAN, *Am. Soc.* 30, 1078. — Schmelzwärme: DE FORCRAND, *C. r.* 132, 570. Verdampfungswärme: LOUGUININE, *A. ch.* [7] 13, 347; 26, 239; DE FORCRAND,

C. r. **132**, 688. Molekulare Verbrennungswärme für flüssiges Glykol bei konstantem Druck: 281,7 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **45**, 327); für Glykoldampf bei konstantem Druck: 298,11 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 343). Spezifische Wärme: LOUGUININE, *A. ch.* [7] **13**, 312; **26**, 234; DE FORCRAND, *C. r.* **132**, 569; SCHWERS, *C.* **1909** I, 515; *R.* **28**, 55. Ausdehnung: SCHWERS, *C.* **1909** I, 515; *R.* **28**, 45. — Magnetische Suszeptibilität: MESLIN, *C. r.* **140**, 237; PASCAL, *Bl.* [4] **5**, 1113. Dielektrizitätskonstante: WALDEN, *Ph. Ch.* **54**, 138. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 311; **9**, 133.

Glykol liefert beim Leiten über eine glühende Platinspirale Glykolaldehyd neben Glyoxal und Formaldehyd (TRILLAT, *Bl.* [3] **29**, 42). Geht beim Leiten durch ein mit Bimsstein gefülltes Rohr bei 500—560° in Acetaldehyd über, der weiter in Methan, Kohlenoxyd und Wasserstoff zerlegt wird (NEF, *A.* **335**, 201). Wird durch Erhitzen mit Al_2O_3 in Acetaldehyd verwandelt, der seinerseits eine Polymerisation erleidet (IPATJEW, *C.* **1906** II, 87). Zersetzung durch elektrische Schwingungen: v. HEMPTINNE, *Ph. Ch.* **25**, 297. — Bei der elektrolytischen Behandlung des Glykols in wäßr. Lösung entstehen Glykolaldehyd, Formaldehyd und Säuren (NEUBERG, *Bio. Z.* **17**, 287). RENARD (*A. ch.* [5] **17**, 313) beobachtete bei der Elektrolyse einer schwefelsauren Glykollösung an Platinelektroden die Entstehung von Kohlenoxyd, Kohlensäure, Formaldehyd, Ameisensäure, Glykolsäure und einem Zucker. LÖB, PULVERMACHER (*Bio. Z.* **17**, 352; *Z. El. Ch.* **16**, 8) erhielten bei der elektrolytischen Oxydation von Glykol in schwefelsaurer Lösung an einer Bleianode Formaldehyd, Ameisensäure, Kohlensäure und nicht flüchtige Säuren (unter diesen keine Glykolsäure), sowie einen höheren Zucker. Einw. von Ozon: OTTO, *A. ch.* [7] **13**, 131. Glykol gibt mit Hydroperoxyd in Gegenwart von Ferrosulfat Glykolaldehyd (FENTON, JACKSON, *Soc.* **75**, 2). Oxydation zu Glykolaldehyd durch H_2O_2 in Gegenwart von Chinhydron-Eisen: DE STOECKLIN, VULQUIN, *C. r.* **148**, 1405. Glykol gibt in wäßr. Lösung in Gegenwart von Platinschwarz bei allmählichem Luftzutritt Glykolsäure (WURTZ, *A. ch.* [3] **55**, 414). Mit Salpetersäure entstehen Glykolsäure, Oxalsäure und Glyoxylsäure (DEBUS, *A.* **110**, 316). — Glykol gibt beim Erhitzen mit festem Kali auf 250° Oxalsäure und Wasserstoff (WURTZ, *A. ch.* [3] **55**, 417). Verhalten beim Erhitzen mit Ätznatron auf 230—234°: NEF, *A.* **335**, 310. Beim Erwärmen mit wäßr. Kalilauge und PbO_2 entstehen Wasserstoff und Ameisensäure (GLÄSER, MORAWSKI, *M.* **10**, 582). Beim Erwärmen von Glykol mit Ag_2O und Wasser auf 110° entstehen Ameisensäure, Oxalsäure und Kohlensäure (NEF, *A.* **357**, 292). — Beim Einleiten von Chlor in Glykol, das man auf 140° erhitzt, entstehen Glykolchlorhydrin und eine Verbindung $C_6H_{11}O_4Cl$ (S. 467) neben Polyäthylenglykolen (DOSCHT, *M.* **16**, 3) (S. 467). Erhitzt man mit Chlorwasserstoffgas gesättigtes Glykol im Rohr auf 100° (WURTZ, *A. ch.* [3] **55**, 418; BOUCHARDAT, *C. r.* **100**, 453) oder leitet man Chlorwasserstoffgas durch Glykol, das man auf 148—160° erhitzt (LADENBURG, *B.* **16**, 1408), so erhält man Glykolchlorhydrin. Beim Erhitzen von Glykol mit einem Überschuß von rauchender Salzsäure im Rohr auf 100° entsteht Äthylenchlorid (SCHORLEMMER, *Soc.* **39**, 143). Beim Einleiten von Jodwasserstoffgas in Glykol entsteht Äthylenjodid (SIMPSON, *A.* **113**, 121) Glykol läßt sich durch Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure nicht quantitativ in Äthyljodid überführen (MEISENHEIMER, *B.* **41**, 1015 Anm. 3), etwa die Hälfte wird zu Äthan reduziert (GRÜN, BOCKISCH, *B.* **41**, 3478). — Glykol gibt beim Erhitzen mit viel Wasser auf 200—210° Acetaldehyd (NEVOLE, *Bl.* [2] **25**, 289). Beim Destillieren mit konzentrierter Schwefelsäure oder mit Zinkchlorid entstehen Acetaldehyd und die Verbindungen $\begin{array}{l} CH_3\cdot CH\cdot O\cdot CH_2 \\ \quad\dot{O}\text{———}\dot{C}H_2 \end{array}$ und $\begin{array}{l} CH_2\cdot O\cdot CH_2 \\ \dot{C}H_2\cdot O\cdot \dot{C}H_2 \end{array}$ (FAWORSKI, *C.* **1907** I, 15; vgl. WURTZ, *A. ch.* [3] **55**, 423). — Glykol gibt mit PCl_5 (2 Mol.-Gew.) Äthylenchlorid (WURTZ, *A. ch.* [3] **55**, 419). Bei vorsichtigem Zusatz von 69 g PCl_3 zu 31 g Glykol in Gegenwart von 100 g Äther entsteht als Hauptprodukt (70—75%) die Verbindung $ClP(O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O)_2PCl$ (Syst. Nr. 4720). Außerdem wirkt das PCl_3 (oder der sich entwickelnde HCl) auf das Glykol unter Bildung von Glykolchlorhydrin, das seinerseits mit dem PCl_3 weiter reagiert (CARRÉ, *C. r.* **136**, 756). Beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. H_3PO_3 entsteht die Säure $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot PO_2H_2$ (CARRÉ, *C. r.* **133**, 884; *A. ch.* [8] **5**, 409). Einw. von H_3PO_4: CARRÉ, *C. r.* **138**, 374; *A. ch.* [8] **5**, 347. — Beim Erhitzen von Glykol mit trocknem Salmiak auf 180—190° entsteht 2-Methyl-5-äthyl-pyridin (HOFMANN, *B.* **17**, 1905). — Glykol gibt beim Erhitzen mit Äthylenbromid im Rohr auf 115—120° Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol, Pentaäthylenglykol und Hexaäthylenglykol (S. 468) (LOURENÇO, *A. ch.* [3] **67**, 275). Läßt man die Temperatur auf 160° steigen, so erhält man Glykolbromhydrin, die Verbindung $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2Br$, die Verbindung $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2Br$ und die Verbindung $\begin{array}{l} H_2C\cdot O\cdot CH_2 \\ H_2\dot{C}\cdot O\cdot \dot{C}H_2 \end{array}$ (L., *A. ch.* [3] **67**, 283). Glykol setzt sich mit Äthylenchlorid auch beim Erhitzen auf 160° nicht um (L., *A. ch.* [3] **67**, 290). Beim Erhitzen mit Glykolchlorhydrin im Rohr auf 140° entstehen $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$, $HO\cdot CH_2\cdot$

$CH_2·O·CH_2·CH_2·O·CH_2·CH_2Cl$ und $HO·CH_2·CH_2·O·CH_2·CH_2·O·CH_2·CH_2·O·CH_2·CH_2Cl$. Glykol gibt beim Erwärmen mit Äthylenoxyd auf 100° Diäthylenglykol und Triäthylenglykol (WURTZ, *A. ch.* [3] **69**, 331). Vereinigt sich beim Erwärmen mit Aldehyden in Gegenwart von sirupöser Phosphorsäure leicht zu Acetalen von der Form $\begin{matrix} CH_2·O \\ CH_2·O \end{matrix}\!\!>CH·R$ (VERLEY, *Bl.* [3] **21**, 275). Reagiert mit CO_2 in Gegenwart von $Ca(OH)_2$ unter Bildung von $C_2H_4(O·CO·O)_2Ca$ (SIEGFRIED, HOWWJANZ, *H.* **59**, 399).

Glykol geht im Tierkörper in Glykolsäure und Oxalsäure über (P. MAYER, *H.* **38**, 144; vgl. DAKIN, *C.* **1907 I**, 1804).

Identifizierung des Glykols: DENIGÈS, *A. ch.* [8] **18**, 175.

Additionelle Verbindungen des Glykols. $C_2H_6O_2 + HBr$. *B.* Bei der Einw. von HBr auf Äthylenglykol (MOKIJEWSKI, *C.* **1899 I**, 592). Krystallinische Masse. Schmilzt bei 50° bis 51° (in zugeschmolzener, mit HBr gefüllter Capillare). — $C_2H_6O_2 + 2SiO_2$ [$= SiO(OH)·O·C_2H_4·O·SiO·OH$?]. *B.* Aus Glykol und Siliciumtetrachlorid neben der Verbindung $Si(O·CH_2·CH_2Cl)_4$ (TAURKE, *B.* **38**, 1669). Weiße Masse. Zersetzt sich bei 300° langsam, beim Glühen vollständig. Zerfällt durch Wasser in Kieselsäure und Glykol. — $CuSO_4 + 2C_2H_6O_2 + 2H_2O$. Hellblaue Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol (GRÜN, BOCKISCH, *B.* **41**, 3470). — $CoSO_4 + 3C_2H_6O_2 + H_2O$. Rote Kryställchen (aus Methylalkohol und absol. Äther). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol. Die wäßr. Lösung zersetzt sich schnell (GR., B., *B.* **41**, 3470).

Metallverbindungen des Glykols. $NaC_2H_5O_2 + C_2H_6O_2$. Blättchen (DE FORCRAND, *A. ch.* [6] **20**, 439). — $NaC_2H_5O_2 + CH_4O$. Blättchen oder Nadeln (DE F., *A. ch.* [6] **20**, 443). — $NaC_2H_5O_2 + C_2H_6O$. Blättchen oder Nadeln (DE F., *A. ch.* [6] **20**, 443). — $NaC_2H_5O_2 + C_3H_8O$. Blättchen oder Nadeln (DE F., *A. ch.* [6] **20**, 443). — $NaC_2H_5O_2 + 3(CH_3)_2CH·OH$. Nadeln (DE F., *C. r.* **114**, 302). — $Na_2C_2H_4O_2 + 10H_2O$. Tafeln (DE F., *Bl.* [3] **7**, 123; vgl. VORLÄNDER, *A.* **280**, 182).

Verbindung $C_6H_{11}O_4Cl = \begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad\quad\quad\;\; CHCl—O—CH_2 \\ HO·CH_2·CH_2·O·CH\quad\;\, —O—CH_2 \end{array}$ oder: $\begin{array}{l} ClCH_2·CH_2·O·CH—O—CH_2 \\ \quad\quad\quad\quad HO·CH—O—CH_2 \end{array}$. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen beim Einleiten von Chlor in auf 140° (zuletzt bis auf 180°) erhitztes Äthylenglykol (DONCIU, *M.* **16**, 4); man extrahiert mit Äther. — Dickflüssig. Nicht destillierbar. Mit Natriumäthylat entsteht die Verbindung $\begin{array}{l} CH_2—O—CH—O—CH_2 \\ |\quad\quad\quad\quad\; |\quad\quad\quad\;\; | \\ CH_2—O—CH—O—CH_2 \end{array}$ (s. Syst. No. 3008).

Monomethyläther des Äthylenglykols, α-Oxy-β-methoxy-äthan $C_3H_8O_2 = HO·CH_2·CH_2·O·CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von CH_3I mit einer Lösung von 15 g Natrium in 120—130 g Glykol (PALOMAA, *B.* **35**, 3300; **42**, 3874). — Flüssig. $Kp_{767,5}$: 124,9°. D^{15}_{15}: 0,96928. Mischbar mit Wasser, Äther, Benzol.

Dimethyläther des Äthylenglykols, α.β-Dimethoxy-äthan $C_4H_{10}O_2 = CH_3·O·CH_2·CH_2·O·CH_3$. *B.* Man löst 10 g Natrium in absolutem Alkohol, gießt 14 g Glykol hinzu, verdunstet im Wasserstoffstrome den Alkohol (zuletzt bei 140°) und digeriert den Rückstand mit 62 g CH_3I 190 Stunden bei 60° (LIPPERT, *A.* **276**, 171). — Flüssig. Kp_{713}: 82—83°. D^0: 0,8914; D^{20}: 0,8732. Dampftension: L. Wird von HI-Gas zerlegt in Glykol und CH_3I.

Monäthyläther des Äthylenglykols, α-Oxy-β-äthoxy-äthan $C_4H_{10}O_2 = HO·CH_2·CH_2·O·C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 80 g Äthyljodid mit einer Lösung von $11^1/_2$ g Natrium in 130 g Glykol (PALOMAA, *B.* **42**, 3876; vgl. DEMOLE, *B.* **9**, 745). — $Kp_{721,5}$: 134°; D^{13}: 0,926 (D.). $Kp_{748,2}$: 134,7—134,9°; D^{15}_{15}: 0,93535 (P.).

β-Chloräthyläther des Äthylenglykols, β-Chlor-β'-oxy-diäthyläther $C_4H_9O_2Cl = HO·CH_2·CH_2·O·CH_2·CH_2Cl$. *B.* Durch Sättigen von Äthylenoxyd mit HCl-Gas (WURTZ, *A. ch.* [3] **69**, 338). Aus Äthylenoxyd und Glykolchlorhydrin bei 140° (W.). 1 Mol.-Gew. Glykolchlorhydrin und 2 Mol.-Gew. Glykol werden im Rohr auf 140° erhitzt, der Rohrinhalt wird nach dem Erkalten mit HCl-Gas gesättigt und wieder auf 100° erhitzt (LOURENÇO *A. ch.* [3] **67**, 290). — Kp: 180—185° (L.). Löst sich in Wasser (L.).

β-Bromäthyläther des Äthylenglykols $C_4H_9O_2Br = HO·CH_2·CH_2·O·CH_2·CH_2Br$. *B.* Aus Glykol und Äthylenbromid im Rohr bei 160°, neben anderen Produkten (L., *A. ch.* [3] **67**, 284). — Kp: 205°.

Diäthyläther des Äthylenglykols, α.β-Diäthoxy-äthan $C_6H_{14}O_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. $Kp_{758,8}$: 123,5°; D^0: 0,7993 (WURTZ, *A. ch.* [3] **55**, 431); D^0: 0,8628; D^{25}: 0,8484; Dampftension: LIPPERT, *A.* **276**, 172.

Monopropyläther des Äthylenglykols, α-Oxy-β-propyloxy-äthan $C_5H_{12}O_2 = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 85 g Propyljodid mit einer Lösung von 11 g Natrium in 100 g Glykol (PALOMAA, *B.* **35**, 3301; **42**, 3877). — Flüssig. $Kp_{758,4}$: 150,1—150,3°. D^{15}_{15}: 0,91432.

Dipropyläther des Äthylenglykols $C_8H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Kp_{724}: 159—160°. D^0: 0,8486; D^{20}: 0,8389. Dampftension: LIPPERT, *A.* **276**, 174.

Diisobutyläther des Äthylenglykols $C_{10}H_{22}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Kp_{733}: 181°. D^0: 0,8349; D^{20}: 0,8245. Dampftension: LIPPERT, *A.* **276**, 174.

Monoallyläther des Äthylenglykols, α-Oxy-β-allyloxy-äthan $C_5H_{10}O_2 = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Einw. von Allylbromid auf Natrium-Glykolat (PALOMAA, *B.* **42**, 3877). — Flüssig. $Kp_{755,4}$: 158,8—159°. D^{15}_{15}: 0,96095. Mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar.

Glykol-[oxy-äthyl]-äther, ββ'-Dioxy-diäthyläther, „Diäthylenglykol" $C_4H_{10}O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus Glykol und Äthylenbromid oder Glykolbromhydrin im Rohr bei 115—120°, neben anderen Produkten (LOURENÇO, *A. ch.* [3] **67**, 275). Aus Äthylenoxyd und Glykol bei 100°, neben anderen Produkten (WURTZ, *A. ch.* [3] **69**, 330). Aus Glykolmonoacetat und Glykolmononatrium bei 130—140°, neben anderen Produkten (MOHS, *Z.* **1866**, 495). — Kp: 250°; spez. Gew.: 1,132 bei 0° (W.). Löslich in Wasser, Alkohol und Äther (W.). Gibt mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure bei 100° Äthylenjodid (W.). Wird von Salpetersäure (spez. Gew.: 1,42) zu Glykolsäure, Oxalsäure und Diglykolsäure $C_4H_6O_5$ oxydiert (W., *A. ch.* [3] **69**, 334, 342).

Verbindung $C_6H_{13}O_2Cl = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man 1 Mol.-Gew. Glykolchlorhydrin mit 2 Mol.-Gew. Glykol im Rohr auf 140° erhitzt, den Rohrinhalt nach dem Erkalten mit HCl-Gas sättigt und dann wieder auf 100° erhitzt (LOURENÇO, *A. ch.* [3] **67**, 291). — Kp: 222—232°. Löslich in Wasser.

Verbindung $C_6H_{13}O_2Br = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Aus Glykol und Äthylenbromid im Rohr bei 160°, neben anderen Produkten (LOURENÇO, *A. ch.* [3] **67**, 284). — Siedet nicht unzersetzt bei 250°.

Glykol-bis-[oxy-äthyl]-äther, „Triäthylenglykol" $C_6H_{14}O_4 = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von Glykol mit Äthylenbromid im Rohr auf 115—120°, neben anderen Produkten (LOURENÇO, *A. ch.* [3] **67**, 275). Beim Erwärmen von Äthylenoxyd mit Glykol auf 100°, neben anderen Produkten (WURTZ, *A. ch.* [3] **69**, 331). — Kp: 290°; spez. Gew.: 1,138 (W.). Mit Alkohol und Wasser mischbar, löslich in viel Äther (W.). Wird von Salpetersäure zu $[HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2—]_2$ oxydiert (W., *A. ch.* [3] **69**, 351).

Verbindung $C_8H_{17}O_4Cl = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man 1 Mol.-Gew. Glykolchlorhydrin mit 2 Mol.-Gew. Glykol im Rohr auf 140° erhitzt, den Rohrinhalt nach dem Erkalten mit HCl-Gas sättigt und dann wieder auf 100° erhitzt (LOURENÇO, *A. ch.* [3] **67**, 291). — Kp: 262° bis 272°. Löslich in Wasser (LOURENÇO, *A. ch.* [3] **67**, 293).

„**Tetraäthylenglykol**" $C_8H_{18}O_5 = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von Glykol mit Äthylenbromid im Rohr auf 115—120°, neben anderen Produkten (LOURENÇO, *A. ch.* [3] **67**, 275). Man verseift mit Baryt das Diacetat des „Tetraäthylenglykols", das neben anderen Produkten beim Erhitzen von Äthylenoxyd mit Eisessig im Rohr entsteht (WURTZ, *A. ch.* [3] **69**, 334). — Kp_{25}: gegen 230° (L.).

„**Pentaäthylenglykol**" $C_{10}H_{22}O_6 = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus Glykol und Äthylenbromid im Rohr bei 115—120°, neben anderen Produkten (LOURENÇO, *A. ch.* [3] **67**, 275). — Zähe Flüssigkeit. Kp: 281° bei 25 mm. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther.

„**Hexaäthylenglykol**" $C_{12}H_{26}O_7 = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus Glykol und Äthylenbromid im Rohr bei 115° bis 120° (LOURENÇO, *A. ch.* [3] **67**, 275). — Sehr zähe Flüssigkeit. Kp: 325° bei 25 mm.

Äthylenoxyd $C_2H_4O = \begin{array}{l} CH_2 \\ \;| \quad \rangle O \\ CH_2 \end{array}$ s. Syst. No. 2362.

Diäthylendioxyd $C_4H_8O_2 = \begin{matrix} CH_2\cdot O\cdot CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2\cdot O\cdot CH_2 \end{matrix}$ s. Syst. No. 2668.

Verbindung $C_4H_8O_6Cl = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot ClO_3$. *B.* Aus Äthylenoxyd mittels Überchlorsäure in Äther bei 0° (HOFMANN, ZEDTWITZ, WAGNER, *B.* **42**, 4394). — Farbloses Öl. Explodiert beim Erhitzen heftig. Brennt, in Papier aufgesaugt, schnell ab wie Schießbaumwolle. Wird von Wasser langsam verseift.

Saurer Monoschwefelsäureester des Äthylenglykols, Oxyäthylschwefelsäure, Glykolschwefelsäure $C_2H_6O_5S = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot SO_2\cdot OH$. *B.* Aus Glykol (SIMPSON, *A.* **112**, 146) oder Glykolchlorhydrin (OPPENHEIM, *B.* **3**, 735) und konzentrierter Schwefelsäure bei 150°. — Das Bariumsalz $(C_2H_5SO_5)_2Ba$ krystallisiert schwer. Es löst sich leicht in Wasser, fast gar nicht in absolutem Alkohol und zersetzt sich etwas bei 100°.

Chlorid der Glykolschwefelsäure $C_2H_5O_4ClS = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus Glykol und SO_2Cl_2 (REINHARD, *J. pr.* [2] **17**, 342). — Gelbliche Flüssigkeit, nicht flüchtig, unlöslich in Äther. Wird von kaltem Wasser sehr langsam zersetzt, zerfällt aber mit heißem Wasser leicht in Salzsäure und Glykolschwefelsäure, resp. Glykol und Schwefelsäure.

Glykoldischwefelsäure $C_2H_6O_8S_2 = HO\cdot SO_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot SO_2\cdot OH$. *B.* Aus Glykol und HSO_3Cl bei 0° (CLAESSON, *J. pr.* [2] **20**, 2). — Dicker Sirup. Erhitzt sich auf Zusatz von Wasser und zerfällt damit, schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Bildung von Schwefelsäure. Beim Kochen mit Wasser tritt völlige Spaltung in Glykol und Schwefelsäure ein. — $K_2C_2H_4O_8S_2$. Prismen. — $BaC_2H_4O_8S_2 + 2H_2O$. Haarfeine Nadeln.

Monounterschwefligsäureester des Äthylenglykols, Oxyäthylunterschweflige Säure $C_2H_6O_4S_2 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot SO_3H$. — $NaC_2H_5O_4S_2$. *B.* Aus $Na_2S_2O_3$ und $CH_2Cl\cdot CH_2\cdot OH$ (PURGOTTI, *G.* **22** I, 421). Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — $AgC_2H_5O_4S_2$. Täfelchen.

Bis-unterschwefligsäureester des Äthylenglykols, Äthylendiunterschwefligsäure $C_2H_6O_6S_4 = HO_3S\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot SO_3H$. *B.* Das Salz $Na_2C_2H_4O_6S_4$ entsteht aus $Na_2S_2O_3$ und Äthylenchlorid (PURGOTTI, *G.* **22** I, 419). — $Na_2C_2H_4O_6S_4$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $BaC_2H_4O_6S_4 + 2H_2O$. Tafeln oder lange Nadeln. Schwer löslich.

Äthylendinitrit $C_2H_4O_4N_2 = ON\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot NO$. *B.* Beim Destillieren von Glycerintrinitrit mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Glykol (BERTONI, *G.* **15**, 353). — Bleibt bei —15° flüssig. Kp: 96—98°. Spez. Gew.: 1,2156 bei 0°. Unlöslich in Wasser. Löst sich in Äthylalkohol unter Bildung von Äthylnitrit. Sehr leicht löslich in Glycerin. Wird von Alkalien rasch verseift, langsamer von Säuren. Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Bildung von Oxalsäure. — Giftig.

Monosalpetersäureester des Äthylenglykols, Oxyäthylsalpetersäure $C_2H_5O_4N = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Aus $CH_2Br\cdot CH_2\cdot OH$ und $AgNO_3$ (HENRY, *A. ch.* [4] **27**, **243**). — Flüssig. In Wasser löslich. Spez. Gew.: 1,31 bei 11°.

Glykol-nitrit-nitrat $C_2H_4O_5N_2 = ON\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Äthylen wird durch ein abgekühltes Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Salpetersäure geleitet (KEKULÉ, *B.* **2**, 329). — Öl. Spez. Gew.: 1,472. Nicht flüchtig. Bei der Destillation im Dampfstrome wird ein großer Teil in Glykolsäure, Oxalsäure, NO und HNO_3 zersetzt. Gibt mit Natronlauge und Natriumamalgam Glykol und NH_3.

Glykoldinitrat, Äthylendinitrat $C_2H_4O_6N_2 = O_2N\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Glykol wird bei 0° in Salpeterschwefelsäure gelöst (HENRY, *A. ch.* [4] **27**, 253); man nimmt auf 42 g Glykol 100 g rauchende Salpetersäure und 200 g H_2SO_4 (66° Bé.) (CHAMPION, *Z.* **1871**. **469**). — Nicht flüchtige Flüssigkeit. Spez. Gew.: 1,5099 bei 4°, 1,4960 bei 15°, 1,4860 bei 25° (PERKIN, *Soc.* **55**, 685). Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **55**, 685. Explodiert durch Schlag (H.). Reagiert mit alkoh. Kali heftig unter Bildung von Kaliumnitrit und Kaliumglykolat (NEF, *A.* **309**, 184; vgl. CARLSON, *B.* **40**, 4192; *C.* **1908** I, 934).

Über eine als Äthylendinitrat angesprochene V e r b i n d u n g $C_2H_4O_6N_2$ (Kp: 114—116°; beim Destillieren explodierend) aus Äthylen und N_2O_5 s. DEMJANOW, *C.* **1899** I, 1064.

Monophosphorigsäureester des Äthylenglykols, Oxyäthylphosphorige Säure, Glykolphosphorige Säure $C_2H_7O_4P = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot PO_2H_2$. *B.* Beim Erhitzen äquivalenter Mengen von Glykol und phosphoriger Säure (CARRÉ, *C. r.* **133**, 884; *A. ch.* [8] **5**, 409). — $Ca(C_2H_6O_4P)_2$. Amorphe zerfließliche Masse. — $Ba(C_2H_6O_4P)_2$. Hygroskopische Krystalle.

Bisphosphorigsäureester des Äthylenglykols, Äthylendiphosphorigsäure $C_2H_8O_6P_2$ = $H_2O_2P\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot PO_2H_2$. *B.* Durch Einw. von Wasser auf die Verbindung $ClP(O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O)_2PCl$ (Syst. No. 4720), wobei intermediär der Ester $HO\cdot P(O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O)_2P\cdot OH$ entsteht, der dann 1 Mol. Glykol verliert (CARRÉ, *C. r.* **136**, 757). — Ist Helianthin und Phenolphthalein gegenüber zweisäurig. — $CaC_2H_6O_6P_2$.

Monophosphorsäureester des Äthylenglykols, Oxyäthylphosphorsäure, Glykolphosphorsäure $C_2H_7O_5P + {}^1/_2H_2O$ = $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot PO(OH)_2 + {}^1/_2H_2O$. *B.* Man erhitzt äquimolekulare Mengen von Glykol und Phosphorsäure am Rückflußkühler unter 15—17 mm Druck auf 140—145° und kocht das entstandene Estergemisch mit Wasser (CARRÉ, *C. r.* **138**, 374; *A. ch.* [8] **5**, 351). — Farbloser Sirup. Erstarrt bei ca. —30° zu einer glasigen, pulverisierbaren Masse, die aber bei gewöhnlicher Temperatur wieder flüssig wird. D^{13}: 1,55. Die wäßr. Lösung ist in der Kälte beständig, zersetzt sich aber langsam in der Siedehitze. Mol. Leitfähigkeit bei 25°: CARRÉ, *C. r.* **141**, 765; *Bl.* [3] **33**, 1315. — $CaC_2H_5O_5P + H_2O$. 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 1,01 g, bei 100° 0,465 g. Wird bei 180° wasserfrei. — $BaC_2H_5O_5P + H_2O$. 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 8,8 g, bei 100° 4,01 g. Wird gegen 180° wasserfrei.

Tris-oxäthyl-borsäure $C_6H_{15}O_6B = B(O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH)_3$. *B.* Aus Glykol und BCl_3 (COUNCLER, *J. pr.* [2] **18**, 392). — Mikroskopische Blättchen. F: 161,7°. Fast unlöslich in absolutem Äther; löslich in $CHCl_3$. Wird von Wasser in Glykol und Borsäure gespalten.

Verbindung $C_6H_{12}O_6B_2$ = $B\begin{cases}O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\\ O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\\ O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\end{cases}B$ (?). *B.* Durch Einw. von Glykol auf Essigborsäureanhydrid (PICTET, GELEZNOW, *B.* **36**, 2221). — Krystallmasse. F: 100°. Kp: 271—272°. Schwer löslich in warmem Alkohol, sonst unlöslich. Wird durch Wasser zersetzt.

O-Äthylenäther des Hydroxylamins, Äthylendihydroxylamin $C_2H_8O_2N_2$ = $H_2N\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus Äthylenbromid, 2 Mol.-Gew. $NH_2O\cdot HCl$ und 2 Mol.-Gew. Natriummethylat (bei 100°) (LUXMOORE, *Soc.* **67**, 1018). Das Hydrochlorid entsteht bei ${}^1/_4$-stdg. Eindampfen von Benzhydroximsäureäthylenäther $C_6H_5\cdot C(O\cdot C_2H_5):N\cdot O\cdot CH_2.CH_2\cdot O\cdot N:C(O\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_5$ mit konz. Salzsäure (WERNER, GEMESEUS, *B.* **29**, 1164). — $C_2H_8O_2N_2\cdot 2HCl$. Glänzende Blätter. — $C_2H_8O_2N_2\cdot 2HBr$. Schmilzt nicht bei 250°. Beim Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure entsteht NH_4I.

Schwefelanaloga des Äthylenglykols und ihre funktionellen Derivate.

Äthanol-(2)-thiol-(1), Monothio-äthylenglykol $C_2H_6OS = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SH$. *B.* Glykolchlorhydrin $HO\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$ wird ${}^1/_4$ Stunde mit alkoholischem Kaliumhydrosulfid gekocht; man filtriert vom KCl ab, übersättigt das Filtrat mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und verdunstet bei 30—40° (CARIUS, *A.* **124**, 258). — Flüssig. In Wasser wenig löslich, sehr leicht in Alkohol. Wird von Salpetersäure zu Isäthionsäure oxydiert. Die Salze sind in Alkohol ziemlich löslich. — $Hg(C_2H_5OS)_2$. Krystallisiert aus starkem Alkohol, worin es ziemlich löslich ist, in Nadeln.

Methyl-β-oxyäthyl-sulfon $C_3H_8O_3S = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot SO_2H$ (s. Syst. No. 76) beim Erhitzen für sich auf 100° oder beim Kochen mit überschüssigem Baryt (BAUMANN, WALTER, *B.* **26**, 1130). — Krystallmasse. F: 30,5°. Mischbar mit Wasser und Alkohol. Wird von Chromsäuregemisch zu Methylsulfonessigsäure $HO_2C\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_3$ oxydiert.

Äthanolthiol-S-äthyläther, Äthyl-β-oxyäthyl-sulfid $C_4H_{10}OS = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Man versetzt 40 g Äthylmercaptan $C_2H_5\cdot SH$ mit einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von 36 g KOH und dann, unter guter Kühlung, mit 52 g Glykolchlorhydrin (DEMUTH, V. MEYER, *A.* **240**, 310). — Flüssig. Kp: 184° (korr.).

Äthyl-β-oxyäthyl-sulfon $C_4H_{10}O_3S = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei achttägigem Digerieren einer wäßrigen Lösung von Äthylen-bis-äthylsulfon mit überschüssiger Kalilauge auf dem Wasserbade; man schüttelt die Lösung mit Äther aus (OTTO, *J. pr.* [2] **36**, 443). — Dickes Öl, das im Exsiccator allmählich fest wird. Schmeckt intensiv bitter.

Bis-[β-oxyäthyl]-sulfid, Thiodiglykol $C_4H_{10}O_2S = (HO\cdot CH_2\cdot CH_2)_2S$. *B.* Aus Glykolchlorhydrin und einer konz. wäßr. Lösung von K_2S (V. MEYER, *B.* **19**, 3259). — Sirup. Ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar.

Bis-[β-oxyäthyl-]disulfid $C_4H_{10}O_2S_2 = (HO\cdot CH_2\cdot CH_2)_2S_2$. *B.* Aus Bis-chloräthyl-disulfid und alkoholischer Kalilauge (GUTHRIE, *A.* 121, 111). — Gelbliche Flüssigkeit. Leicht löslich in Alkohol, Äther, unlöslich in Wasser.

Schwefelsäureester des Methyl-β-oxyäthyl-sulfons $C_3H_8O_6S_2 = HO_3S\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Mischen von 1 Tl. Methyl-oxyäthyl-sulfon mit 4 Tln. Vitriolöl unter Kühlung; man läßt 24 Stunden stehen (WALTER, *B.* 27, 3048). — $Ba(C_3H_7O_6S_2)_2 + H_2O$. Glänzende Blätter. Sehr leicht löslich in Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Methyl-oxyäthyl-sulfon und $BaSO_4$. Mit NH_3 entstehen $BaSO_4$, $H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_3$ und $NH(CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_3)_2$.

Monounterschwefligsäureester des Äthylenglykols $C_2H_6O_4S_2 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot SO_3H$ s. S. 469.

Äthandithiol-(1.2), Dithio-äthylenglykol, Äthylendimercaptan, Äthylenmercaptan $C_2H_6S_2 = HS\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SH$. *B.* Aus Äthylenchlorid (LÖWIG, WEIDMANN, *A.* 36, 322) oder Äthylenbromid (WERNER, *J.* 1862, 424) und alkoholischem Kaliumhydrosulfid. Aus Äthylentrithiocarbonat $C_3H_4S_3$ und 3 Mol. KOH in konzentrierter alkoholischer Lösung unter möglichster Verhinderung des Luftzutritts (FRASSETTI, *B.* 38, 491). — *Darst.* aus Äthylenbromid und alkoholischem Kaliumhydrosulfid: V. MEYER, *B.* 19, 3263; FASBENDER, *B.* 20, 461. — Flüssig. Kp: 146°; spez. Gew.: 1,123 bei 23,5° (W.). Leicht löslich in Alkohol und in Alkalien (W.). Wird von HNO_3 zu Äthandisulfonsäure oxydiert (W.). Gibt bei der Einw. von Brom in Chloroform Diäthylentetrasulfid $\begin{matrix} CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2 \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2 \end{matrix}$ (FA., *B.* 20, 462); dieselbe Verbindung entsteht bei der Einw. von Chlor, Jod, konzentrierter Schwefelsäure oder Sulfurylchlorid, sowie von Hydroxylamin (FA., *B.* 21, 1470). Liefert mit Äthylendicyanid + HCl-Gas Succiniminodithioäthylenäther $\begin{matrix} CH_2\cdot C(:NH)\cdot S\cdot CH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ CH_2\cdot C(:NH)\cdot S\cdot CH_2 \end{matrix}$ (AUTENRIETH, BRÜNING, *B.* 36, 3467). — $CuC_2H_4S_2$. Grün (W.) — $PbC_2H_4S_2$. Hellgelb (W.).

Äthandithiol-dimethyläther, Äthylen-bis-methylsulfid $C_4H_{10}S_2 = CH_3\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthylenbromid und Natriummethylmercaptid (EWERLÖF, *B.* 4, 716). — Kp: 183°.

Äthylen-bis-methylsulfon, α.β-Bis-methylsulfon-äthan $C_4H_{10}O_4S_2 = CH_3\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus äthandisulfinsaurem Natrium und CH_3Br (OTTO, *J. pr.* [2] 36, 445). — Schüppchen. F: 190°. Unlöslich in kaltem Wasser.

Äthandithiol-monoäthyläther $C_4H_{10}S_2 = HS\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen der Lösung von 30 g $CH_2Cl\cdot CH_2\cdot S\cdot C_2H_5$ in dem gleichen Vol. Alkohol mit KSH (dargestellt durch Sättigen der Lösung von 30 g KOH in 120 g Alkohol mit H_2S) (DEMUTH, V. MEYER, *A.* 240, 311); man verjagt den Alkohol, übergießt den Rückstand mit Wasser, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt mit Äther aus. — Öl. Kp: 188° (korr.). Riecht intensiv nach Mercaptan.

Äthandithiol-diäthyläther, Äthylen-bis-äthylsulfid $C_6H_{14}S_2 = C_2H_5\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylenbromid und Natriumäthylmercaptid (EWERLÖF, *B.* 4, 716; BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 468). — Kp: 210—213° (E.). Spez. Gew.: 0,98705 bei 15,5° (v. MEYER, *B.* 19, 3266). — Geht durch Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,2) bei gewöhnlicher Temp. in das Sulfoxyd $C_2H_5\cdot SO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO\cdot C_2H_5$ und durch Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung bei gewöhnlicher Temp. in das Sulfon $C_2H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_2H_5$ über (B.; vgl. E.). Bei längerem Einwirken von Äthyljodid bei 100° entsteht Triäthylsulfinjodid (BRAUN, *B.* 20, 2969). — $C_6H_{14}S_2 + CuCl_2$. Dunkelgrüne, fast schwarze, prismatische Krystalle. F: 113° (TSCHUGAJEW, *B.* 41, 2226). Wird durch Wasser leicht zersetzt.

Äthylen-bis-äthylsulfoxyd $C_6H_{14}O_2S_2 = C_2H_5\cdot SO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,2) auf $C_2H_5\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot C_2H_5$ (EWERLÖF, *B.* 4, 717; BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 469). — Krystallschuppen. F: 170°. Wird von Reduktionsmitteln leicht zu $C_2H_5\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot C_2H_5$ reduziert. — $C_6H_{14}O_2S_2 + HNO_3$. Sirup. Verliert bei langem Stehen über Kalk alle Salpetersäure (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 474).

Äthylen-bis-äthylsulfon, α.β-Bis-äthylsulfon-äthan $C_6H_{14}O_4S_2 = C_2H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von $C_2H_5\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot C_2H_5$ mit kalter Chamäleonlösung (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 469). Aus äthansulfinsaurem Natrium und Äthylenbromid (R. OTTO, *J. pr.* [2] 36, 437). Aus äthan-1.2-disulfinsaurem Natrium und Äthylbromid bei 100° (OTTO). — Krystallisiert (aus Alkohol) in kleinen diamantglänzenden Nadeln. F: 136,5° (B.). Siedet unzersetzt (B.). Schwer löslich in kaltem Wasser oder

Alkohol, leicht in heißem (B.). — PCl_5 ist ohne Wirkung (B.). Bei der Einw. von Natriumamalgam wird Äthansulfinsäure gebildet (O.). Wird durch Erhitzen mit Kalilauge langsam zerlegt in Äthansulfinsäure und Äthyl-β-oxyäthyl-sulfon $C_2H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (O.; vgl. dazu: STUFFER, B. 23, 1408, 3226; AUTENRIETH, HENNINGS, B. 35, 1400). Wäßriges Ammoniak wirkt leicht ein und erzeugt Äthansulfinsäure (O.).

Äthandithiol-äthyl-β-chloräthyl-äther $C_6H_{13}ClS_2 = C_2H_5\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Beim allmählichen Übergießen (unter Abkühlen) von 20 g $C_2H_5\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (s. u.) mit 10 g PCl_3 (DEMUTH, V. MEYER, A. 240, 312). — Erstarrt bei 0°. Zerfällt bei der Destillation nach der Gleichung: $C_6H_{13}ClS_2 = C_2H_5Cl + \begin{matrix} CH_2\cdot S\cdot CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2\cdot S\cdot CH_2 \end{matrix}$. Wird von alkoholischem Kali in HCl und $C_2H_5\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CH:CH_2$ zerlegt.

Äthylen-bis-propylsulfon, α.β-Bis-propylsulfon-äthan $C_8H_{18}O_4S_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus äthan-1.2-disulfinsaurem Natrium und Propylbromid (OTTO, *J. pr.* [2] 36, 446). — Krystalle. F: 155°.

Äthylen-bis-isobutylsulfid $C_{10}H_{22}S_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. — $C_{10}H_{22}S_2 + CuCl_2$. F: gegen 115° (TSCHUGAJEW, B. 41, 2226).

Äthylen-bis-isoamylsulfid $C_{12}H_{26}S_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Kp: 245—255° (EWERLÖF, B. 4, 716). — Gibt mit Salpetersäure das Sulfoxyd $C_5H_{11}\cdot SO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO\cdot C_5H_{11}$ (s. u.).

Äthylen-bis-isoamylsulfoxyd $C_{12}H_{26}O_2S_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ mittels HNO_3 (E., B. 4, 717). — Tafeln. F: 145—150° Schwer löslich in Wasser.

Äthandithiol-äthyl-vinyl-äther, Äthylsulfuran $C_6H_{12}S_2 = C_2H_5\cdot S\cdot [CH_2]_2\cdot S\cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Kochen von Diäthylendisulfid-Jodäthylat mit Natronlauge (V. MEYER, B. 19, 3266). Beim Kochen von 6 g $C_2H_5\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$ mit der konzentrierten alkoholischen Lösung von 3,6 g KOH (DEMUTH, V. MEYER, A. 240, 313). — Flüssig. Kp: 215° (korr.); spez. Gew.: 1,0254 bei 7,5°, 1,0197 bei 15° (D., M.). Mit Wasserdämpfen flüchtig (D., M.). Äthyljodid wirkt bei 100° langsam ein und erzeugt Triäthylsulfinjodid (?) und Diäthylendisulfid (BRAUN, B. 20, 2968). — $2C_6H_{12}S_2 + 2HgCl_2 + Hg_2Cl_2$. Niederschlag, erhalten durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von $C_6H_{12}S_2$ und $HgCl_2$. Erweicht bei 60° und ist bei 70° geschmolzen (D., M.).

Äthandithiol-äthyl-β-oxyäthyl-äther $C_6H_{14}OS_2 = C_2H_5\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Versetzen von 18 g $C_2H_5\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SH$ mit der konzentrierten wäßrigen Lösung von 9 g KOH und dann mit 12 g $HO\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$ (DEMUTH, V. MEYER, A. 240, 311). — Flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei 278°.

Bis-unterschwefligsäureester des Äthylenglykols $C_2H_6O_6S_4 = HO_3S\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot SO_3H$ s. S. 469.

2. Alkohole $C_3H_8O_2$.

1. ***Propandiol-(1.2), α.β-Dioxy-propan. Propylenglykol*** $C_3H_8O = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Man setzt Propylenbromid mit essigsaurem Silber in Gegenwart von etwas Eisessig auf dem Wasserbade um und verseift das erhaltene Diacetat des Propylenglykols mit Baryt (WURTZ, A. ch. [3] 55, 438). Bei längerem Kochen von 1 Tl. Propylenbromid mit 26 Tln. Wasser zu 43°/₀ der theoretischen Menge (NIEDERIST, A. 196, 359) Aus Propylenchlorid oder -bromid, 15—20 Vol. H_2O und PbO bei 140—150°, neben Aceton und Propionaldehyd (ELTEKOW, Ж. 10, 210). Aus 125 g Propylenbromid, 87,7 g K_2CO_3 und 1,5 l H_2O entstehen bei dreitägigem Kochen nur 5 g Propylenglykol (HARTMANN, *J. pr.* [2] 16, 383). Beim Behandeln von Glycerin-α-monochlorhydrin $CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ in Wasser mit Natriumamalgam (LOURENÇO, A. 120, 91; vgl. HANRIOT, A. ch. [5] 17, 80). Man setzt Glycerin mit Essigsäurebromid um und reduziert den bei 170—180° unter 11 mm Druck siedenden Anteil der entstandenen Glycerinacetobromhydrine in Alkohol mittels des Zinkkupferpaares in Gegenwart von etwas Salzsäure (HANRIOT, A ch. [5] 17, 84). Bei der Destillation von Mononatriumglycerat (BELOHOUBECK, B. 12, 1873; vgl. NEF, A. 335, 285). Entsteht neben anderen Körpern beim Erhitzen von Allylalkohol mit Salzsäure (von 10°/₀) auf 100° (SSOLONINA, Ж. 19, 311). Bei der Reduktion von Acetol mittels Natriumamalgams in alkalischer Lösung oder mittels Aluminiumamalgams (neben Isopropylalkohol), sowie mittels Natriumamalgams in saurer Lösung (neben Aceton) (KLING, C. r. 135, 970; A. ch. [8] 5, 507).

Darst. Man erhitzt 1300 g Glycerin (von 95%) mit 550 g gepulvertem Natron, so lange sich dieses noch löst, und destilliert dann das Gemenge (MORLEY, GREEN, *Soc.* **47**, 132; vgl. NEF, *A.* **335**, 291).

Dickes, süßschmeckendes Öl. Kp: 188—189° (W.); Kp_{21}: 96—98° (NEF, *A.* **335**, 203). D^0: 1,051; D^{23}: 1,038 (W.); $D^{19,4}$: 1,0403 (ZANDER, *A.* **214**, 178). Mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnisse mischbar (W.). 1 Vol. löst sich in 12—13 Vol. Äther (W.). Ausdehnungskoeffizient: Z., *A.* **214**, 177.

Aus inaktivem Propylenglykol lassen sich durch oxydierend wirkende Bakterien die aktiven Formen absondern. So erhält man bei der Einw. von Bacterium termo die linksdrehende Form (LE BEL, *J.* **1881**, 512). Dagegen wird mit Tyrothrix tenuis (PERÉ, *C.* **1897** II, 517), Mycoderma aceti (KLING, *C. r.* **133**, 231, *A. ch.* [8] **5**, 495) und Sorbosebacterium (KLING, *C. r.* **129**, 1253; *A. ch.* [8] **5**, 494) die rechtsdrehende Form gewonnen. Bei der Einw. von Mycoderma aceti und Sorbosebacterium entsteht durch Oxydation der l-Form Acetol (KL., *A. ch.* [8] **5**, 494).

Propylenglykol liefert beim Überleiten über eine glühende Platinspirale Methylglyoxal und Formaldehyd (TRILLAT, *Bl.* [3] **29**, 42). Gibt beim Leiten durch ein mit Bimsstein gefülltes Rohr bei 500° Propionaldehyd (NEF, *A.* **335**, 203). Wird durch Bromwasser im Sonnenlicht zu Acetol oxydiert; daneben entsteht etwas Methylglyoxal (KLING, *C. r.* **129**, 219; *A. ch.* [8] **5**, 492). Wird in wäßriger Lösung in Gegenwart von Platinschwarz bei allmählichem Luftzutritt zu Milchsäure $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ oxydiert (W., *A. ch.* [3] **55**, 443). Salpetersäure erzeugt Glykolsäure und Oxalsäure (W., *A. ch.* [3] **55**, 440). Chromsäuregemisch oxydiert ausschließlich zu Essigsäure (FLAWITZKI, *B.* **11**, 1256). Verhalten gegenüber Ätzalkali und Kalikalk beim Erhitzen auf höhere Temperaturen: NEF, *A.* **335**, 302. Reduziert in wäßriger Lösung bei Gegenwart von Alkali in der Wärme frisch gefälltes Silberoxyd bezw. Chlorsilber unter Bildung von Essigsäure, Kohlensäure und geringer Mengen Milchsäure (NEF, *A.* **335**, 313). Konzentrierte Jodwasserstoffsäure reduziert zu Isopropyljodid (W., *A. Spl.* **1**, 381). Bei der Einw. von HCl entsteht hauptsächlich $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl$ (OSER, *A. Spl.* **1**, 254; MICHAEL, *J. pr.* [2] **60**, 420; *B.* **39**, 2786). Beim Erhitzen mit Wasser auf 180—190° entstehen Propionaldehyd und Aceton (ELTEKOW, *B.* **11**, 990). Beim Erhitzen mit 20 Tln. Wasser und 1—2 Tropfen Salzsäure auf 215—220° wird Propionaldehyd gebildet (LINNEMANN, *A.* **192**, 61). Beim Behandeln mit Chlorzink oder mit 50%iger Schwefelsäure entsteht Propionaldehyd (FLAWITZKI, Ж. **10**, 348; vgl. W., *A. ch.* [3] **55**, 450).

Identifizierung des Propylenglykols: DENIGÈS, *A. ch.* [8] **18**, 174.

Propylenoxyd $C_3H_6O = CH_3\cdot CH\cdot CH_2$ (mit O-Brücke) und Substitutionsprodukte, s. Syst. No. 2362.

Disalpetrigsäureester des Propylenglykols, Propylendinitrit $C_3H_6O_4N_2 = CH_3\cdot CH(O\cdot NO)\cdot CH_2\cdot O\cdot NO$. Beim Erwärmen von Glycerintrinitrit mit Propylenglykol (BERTONI, *G.* **16**, 519). — Flüssig. Kp: 108—110°. Spez. Gew.: 1,144 bei 0°. Unlöslich in Wasser. Mischt sich mit Äther, $CHCl_3$, Benzol.

Disalpetersäureester des Propylenglykols, Propylendinitrat $C_3H_6O_6N_2 = CH_3\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot CH_2\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Man gießt tropfenweise Propylenoxyd in stark gekühlte, rauchende Salpetersäure und fällt mit konzentrierter Schwefelsäure (HENRY, *A. ch.* [4] **27**, 261). — Bleibt bei —18° flüssig. Spez. Gew.: 1,335 bei 5°. Unlöslich in Wasser.

3-Chlor-propandiol-(1.2), γ-Chlor-α.β-dioxy-propan, γ-Chlor-propylenglykol, Glycerin-α-monochlorhydrin, „Monochlorhydrin" $C_3H_7O_2Cl = CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Man sättigt Glycerin mit HCl-Gas und erhitzt im geschlossenen Gefäß auf 100° (BERTHELOT, *A.* **88**, 311). Aus α-Epichlorhydrin C_3H_5OCl und Wasser (REBOUL, *A. Spl.* **1**, 233) bei 120° (HANRIOT, *A. ch.* [5] 17, 62). — *Darst.* Glycerin wird mit trocknem Chlorwasserstoffgas gesättigt und 100 Stunden lang (im zugeschmolzenen Rohr) im Wasserbade erhitzt. Man destilliert das Produkt bei 20 mm, aus dem Wasserbade, so lange noch saure Flüssigkeit übergeht, und zuletzt über freiem Feuer. Das bei 130—170° Siedende fängt man gesondert auf und rektifiziert es im Vakuum. Man darf nicht eher über freiem Feuer destillieren, als bis alle Salzsäure entfernt ist, da sich sonst das Monochlorhydrin mit Salzsäure zu Polyglyceriden verbindet (HANRIOT). Aus Glycerin durch Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,185) im Autoklaven auf 120° (Deutsche Sprengstoff-A.-G., D.R.P. 180668; *C.* **1907** I, 774). Aus Glycerin und gasförmiger oder wäßr. Salzsäure in Gegenwart einer organischen Carbonsäure (BÖHRINGER & SÖHNE, D.R.P. 197308, 197309; *C.* **1908** I, 1655). Aus Glycerin und Chlorschwefel bei 50—70° (Deutsche Sprengstoff-A.-G., D.R.P. 201230; *C.* **1908** II, 1218). — Flüssigkeit von süßem Geschmack. Kp_{18}:

139° (H.), 130—131° (GRÜN, v. SKOPNIK, *B.* **42**, 3753). D°: 1,338 (H.). Ist mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnisse mischbar (H.). Löslich in Äther (H.). Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 322). — Wird in wäßr. Lösung durch Natriumamalgam zu Propylenglykol reduziert (LOURENÇO, *A.* **120**, 91). Gibt in Äther bei der Einw. von BaO (HANRIOT, *A. ch.* [5] **17**, 114) oder von Natrium (BIGOT, *A. ch.* [6] **22**, 482) Glycid $HO\cdot CH_2\cdot \underbrace{CH\cdot CH_2}_{O}$. Dynamik der Ersetzung des Chlors durch Hydroxyl bei der Einw. von Wasser und bei Einw. von NaOH: SENTER, *Ph. Ch.* **70**, 514. Liefert beim Erwärmen mit Laurinsäurechlorid die Verbindung $CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_{10}\cdot CH_3$, mit Stearinsäurechlorid die Verbindung $CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_{16}\cdot CH_3$ (GRÜN, v. SKOPNIK, *B.* **42**, 3753). Liefert mit Trimethylamin bei 100° das Salz $HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3Cl$ (V. MEYER, *B.* **2**, 187; HANRIOT, *A. ch.* [5] **17**, 99; vgl. E. SCHMIDT, HARTMANN, *A.* **337**, 102). Liefert bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Äthylmagnesiumbromid (unter Umlagerung) Acetol; wendet man 4 Mol.-Gew. Phenylmagnesiumbromid an, so entsteht (unter intermediärer teilweiser Bildung von Acetol) ein Gemisch von $C_6H_5\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ mit etwas $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$; 4 Mol.-Gew. Isoamylmagnesiumbromid liefern das Glykol $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ (GRIGNARD, *C. r.* **141**, 45; *A. ch.* [8] **10**, 37, 31; vgl. D. R. P. 164883; *C.* **1906** II, 1751).

α-Monoäthyläther des γ-Chlor-propylenglykols, γ-Chlor-β-oxy-α-äthoxy-propan $C_5H_{11}O_2Cl = CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Epichlorhydrin und absolutem Alkohol bei 180° (REBOUL, *A. Spl.* **1**, 236). Aus Äthylglycidäther $C_3H_5O_2.C_2H_5$ und rauchender Salzsäure (REBOUL, *A. Spl.* **1**, 237). — Kp: 188°. Wird von Ätzkali in Äthylglycidäther übergeführt.

α-Monoisoamyläther des γ-Chlor-propylenglykols $C_8H_{17}O_2Cl = CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Epichlorhydrin und Fuselöl bei 220° (REBOUL, *A. Spl.* **1**, 234). Durch Schütteln von Isoamylglycidäther $C_3H_5O_2\cdot C_5H_{11}$ mit rauchender Salzsäure (REBOUL, *A. Spl.* **1**, 235). — Kp: 235°. Spez. Gew.: 1,0 bei 20°.

α-Überchlorsäureester des γ-Chlor-propylenglykols $C_3H_6O_5Cl_2 = CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot ClO_3$. *B.* Aus α-Epichlorhydrin in Äther mittels konzentrierter Überchlorsäure bei 0° bis 5° (K. A. HOFMANN, ZEDTWITZ, WAGNER, *B.* **42**, 4391). — Schweres, schwach riechendes Öl. Verbrennt, in Papier oder Asbest aufgesaugt, mit einer Flamme sehr schnell wie Schießbaumwolle. Explodiert durch Schlag leicht und heftig. Wird durch Wasser bei 17° in kurzer Zeit verseift.

Monoschwefelsäureester des γ-Chlor-propylenglykols $C_3H_7O_5ClS = CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot SO_3H$ oder $CH_2Cl\cdot CH(O\cdot SO_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus α-Epichlorhydrin und konzentrierter Schwefelsäure (OPPENHEIM, *B.* **3**, 736). — Dickes Öl.

Dischwefelsäureester des γ-Chlor-propylenglykols $C_3H_7O_8ClS_2 = CH_2Cl\cdot CH(O\cdot SO_3H)\cdot CH_2\cdot O\cdot SO_3H$. Vgl. darüber GRÜN, THEIMER, *B.* **40**, 1792.

Schwefelsäure-salpetersäure-ester des γ-Chlor-propylenglykols $C_3H_6O_7NClS = CH_2Cl\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot CH_2\cdot O\cdot SO_3H$ oder $CH_2Cl\cdot CH(O\cdot SO_3H)\cdot CH_2\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Durch Lösen von γ-Chlorpropylenglykol-monoschwefelsäureester in rauchender Salpetersäure (HENRY, *B.* **4**, 703). Aus α-Epichlorhydrin und Salpeterschwefelsäure (H.). — Dicke, zähe Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser.

Disalpetersäureester des γ-Chlor-propylenglykols, „Dinitromonochlorhydrin" $C_3H_5O_6N_2Cl = CH_2Cl\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot CH_2\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Durch Lösen von Glycerin-α-monochlorhydrin in einem Gemisch gleicher Teile rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure (HENRY, *A.* **155**, 165; RÖWER, *C.* **1906** II, 983). Durch Lösen von α-Epichlorhydrin in rauchender Salpetersäure bei 0° (H.). — Schwach gelbliche Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei —25° bis —30° (R.). Siedet bei 190—195° unter geringer Zers. (R.); Kp_{15}: 121—123° (R.). D°: 1,5112 (H.); D^{15}: 1,5408 (R.). Unlöslich in Wasser, löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Chloroform (R.) Unlöslich in Säuren.

Monophosphorigsäureester des γ-Chlor-propylenglykols $C_3H_8O_4ClP = CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot PO_2H_2$ oder $CH_2Cl\cdot CH(O\cdot PO_2H_2)\cdot CH_2\cdot OH$. (Ungewiß, ob identisch oder isomer mit der folgenden Verbindung.) *B.* Aus phosphoriger Säure und Glycerin-α-monochlorhydrin (CARRÉ, *Bl.* [3] **27**, 267). — $Ba(C_3H_7O_4ClP)_2$.

Monophosphorigsäureester des γ-Chlor-propylenglykols (ungewiß, ob identisch oder isomer mit der vorangehenden Verbindung) $C_3H_8O_4ClP = CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot PO_2H_2$ oder $CH_2Cl\cdot CH(O\cdot PO_2H_2)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von kaltem Wasser auf den Glycerin-α-monochlorhydrinphosphorigsäureester $C_3H_6O_3ClP$, der bei der Einw. von PCl_3 auf Glycerin in Äther entsteht (CARRÉ, *C. r.* **136**, 1458). — $Ca(C_3H_7O_4ClP)_2$.

Verbindung $(C_3H_6O_3Cl_2P)x\left[=ClP\begin{smallmatrix}\diagup O\cdot CH_2\\ \quad\ |\\ \diagdown O\cdot CH\cdot CH_2Cl\end{smallmatrix}\ ?\right]x$ *B.* Aus PCl_3 und Glycerin-α-monochlorhydrin (CARRÉ, *Bl.* [3] **27**, 268). — An der Luft rauchende Flüssigkeit, die bei vorsichtig geleiteter Destillation im Vakuum unzersetzt siedet. Zersetzt sich mit Wasser.

3-Brom-propandiol-(1.2), Glycerin-α-monobromhydrin $C_3H_7O_2Br = CH_2Br\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. Über Verbindungen, die möglicherweise Glycerin-α-monobromhydrin sind, s. S. 477 bei Derivaten von Propandiolen mit unbekannter Hydroxyl-Stellung.

α-Äthyläther des γ-Brom-propylenglykols, γ-Brom-β-oxy-α-äthoxy-propan $C_5H_{11}O_2Br = CH_2Br\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus PBr_3 und Glycerin-α-monoäthyläther (LESPIEAU, *C. r.* **140**, 436; *Bl.* [3] **33**, 467). — Flüssig. Kp_{760}: 197°. Geht durch Einw. von Kalilauge leicht in $\underbrace{CH_2\cdot CH}_{O}\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$ über. Liefert bei der Einw. von KCN in Gegenwart von Wasser das Nitril $CN\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$ in wenig glatter Reaktion.

3-Jod-propandiol-(1.2), γ-Jod-α.β-dioxy-propan, γ-Jod-propylenglykol, Glycerin-α-monojodhydrin $C_3H_7O_2I = CH_2I\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Glycerin-α-monochlorhydrin und KI (REBOUL, *J.* **1860**, 459). — Spez. Gew.: 2,03 bei 13°.

Propandithiol-(1.2), Dithio-propylenglykol, Propylendimercaptan, Propylenmercaptan $C_3H_8S_2 = CH_3\cdot CH(SH)\cdot CH_2\cdot SH$. *B.* Aus Propylenbromid und KSH in siedender absolut-alkoholischer Lösung (HAGELBERG, *B.* **23**, 1087). Aus Propylenrhodanid $CH_3\cdot CH(S\cdot CN)\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$ mit Zink und HCl (H.). — Öl. Kp: 152°.

2. ***Propandiol-(1.3), α.γ-Dioxy-propan, Trimethylenglykol*** $C_3H_8O_2 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Das Diacetat entsteht beim Kochen von Trimethylenbromid mit Natriumacetat; es wird mit Barythydrat verseift (REBOUL, *A. ch.* [5] **14**, 491). Beim Erwärmen von Trimethylenbromid mit Kaliumcarbonat-Lösung (ZANDER, *A.* **214**, 178) oder mit Ag_2O und Wasser (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* **15**, 1497), oder bei mehrstündigem Kochen mit 35 Tln. Wasser (NIEDERIST, *M.* **3**, 839). Glycerin-β-monochlorhydrin wird mit Natriumamalgam in wäßrig-alkoholischer Chlorwasserstoff-Lösung reduziert (HENRY, *C.* **1897** I, 741). Durch Erwärmen der Verbindung $C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup CO\cdot N(NO)\cdot CH_2\diagdown\\ \diagdown CO\!-\!\!-O\!-\!\!-CH_2\diagup\end{smallmatrix}CH_2$ mit KOH, neben Phthalsäure und Stickstoff (GABRIEL, *B.* **38**, 2406). Bei der durch Schizomyceten bewirkten Gärung einer wäßrigen Glycerinlösung in Gegenwart von $CaCO_3$ (FREUND, *M.* **2**, 638). — *Darst.* 112 g Trimethylendiacetat werden nach und nach mit 70 g gepulvertem Kaliumhydroxyd versetzt; nach Beendigung der Reaktion destilliert man aus dem Ölbade im Vakuum. Ausbeute 83% (H., *C.* **1899** I, 968). Durch $^3/_4$-stdg. Kochen von 75 g Trimethylendiacetat mit 64 g 1—2%iger methylalkoholischer Salzsäure (H., *C.* **1907** I, 1314). — Sehr dicke, süß schmeckende Flüssigkeit. Erstarrt in einem Gemisch aus fester Kohlensäure und Äther krystallinisch (N.). Kp: 210° (H., *C.* **1897** I, 741); Kp: 214° (korr.); spez. Gew.: 1,0526 bei 18° (Z.). Ist mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnisse mischbar (R.). Ausdehnungskoeffizient: ZANDER, *A.* **214**, 178. — Liefert beim Erhitzen auf 450° in einem mit Bimsstein gefüllten Rohr ein Gemisch von Acrolein, Propionaldehyd, Allylalkohol und n-Propylalkohol (NEF, *A.* **335**, 206). Verhalten gegen Ätzkali beim Erhitzen auf höhere Temperaturen: NEF, *A.* **335**, 306. Liefert mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck Propionaldehyd und Aceton bezw. deren Kondensationsprodukte (RIX, *M.* **25**, 273). Liefert mit Formaldehyd den Methylenäther $\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\cdot O\\ \dot{}\qquad\quad\ \dot{}\\ CH_2\cdot O\ \cdot\ CH_2\end{smallmatrix}$ (HENRY, DEWAEL, *C.* **1902** II, 928). Verhalten beim Erhitzen mit krystallisierter Oxalsäure: NEF, *A.* **335**, 229.

Verbindung $C_3H_8O_2 + HBr$. Schmilzt bei 52—53° (in zugeschmolzener, mit HBr gefüllter Capillare) (MOKIJEWSKI, *C.* **1899** I, 592).

Verbindung $C_3H_8O_2 + 2SiO_2$. *B.* Aus Trimethylenglykol und Siliciumtetrachlorid (TAURKE, *B.* **38**, 1669).

Mononatriumalkoholat des Trimethylenglykols $Na\cdot C_3H_7O_2$. *B.* Bei der Einw. von Natriumamalgam auf Trimethylenglykol (PARONE, *C.* **1905** II, 751). Schuppen mit 1 Mol. Alkohol (aus absol. Alkohol). Verliert den Krystallalkohol beim Erhitzen auf 170° unter vermindertem Druck. Zersetzt sich an der Luft. — Dinatriumalkoholat

$Na_2C_3H_6O_2$. *B.* Aus der Mononatriumverbindung mittels Natriumäthylats (P.). Weiße poröse Masse. Zersetzt sich bei 210—245°.

Monoäthyläther des Trimethylenglykols, α-Oxy-γ-äthoxy-propan $C_5H_{12}O_2 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch sukzessive Behandlung von 300 g Trimethylenglykol mit 42 g Natrium und mit 318 g Äthyljodid (NOYES, *Am.* **19**, 767). Durch Reduktion von β-Äthoxypropionsäureäthylester $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ mittels Natriums in absolutem Alkohol (BOUVEAULT, BLANC, *Bl.* [3] **31**, 1211). — Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{760}: 160—161°; D^{25}_{25}: 0,915 (N.); D^0_4: 0,936 (B., B.); n: 1,415 bei 25° (N.). In allen Verhältnissen mit Wasser mischbar (N.).

Diäthyläther des Trimethylenglykols, α-γ-Diäthoxy-propan $C_7H_{16}O_2 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Monoäthyläther durch Natrium und Äthyljodid (NOYES, *Am.* **19**, 768). — Flüssigkeit von fruchtartigem Geruch. Kp_{760}: 140—141°. D^{25}_{25}: 0,835. Unlöslich in Wasser.

2-Chlor-propandiol-(1.3), β-Chlor-α.γ-dioxy-propan, β-Chlor-trimethylenglykol, Glycerin-β-monochlorhydrin $C_3H_7O_2Cl = HO\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben Glycerin-α-monochlorhydrin, beim Erhitzen von Glycerin mit Salzsäure auf 100° und wird von dem α-Monochlorhydrin durch Fraktionieren im Vakuum getrennt (HANRIOT, *A. ch.* [5] **17**, 73). Aus Allylalkohol und unterchloriger Säure (HANRIOT; HENRY, *B.* **5**, 449; *C.* **1897** I, 741). — Flüssig. Kp_{18}: 146° (HAN.). D^0: 1,328 (HAN.). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam Trimethylenglykol (HEN., *C.* **1897** I, 741).

Monomethyläther des β-Chlor-trimethylenglykols, β-Chlor-α-oxy-γ-methoxy-propan $C_4H_9O_2Cl = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Methylallyläther und unterchloriger Säure (HENRY, *C.* **1904** II, 302; *R.* **23**, 351). — Flüssig. Kp_{757}: 172—173°. Leicht löslich in Wasser. — Wird durch konz. Alkalilauge in Glycidmethyläther verwandelt.

Monoäthyläther des β-Chlor-trimethylenglykols, β-Chlor-α-oxy-γ-äthoxypropan $C_5H_{11}O_2Cl = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Äthylallyläther und unterchloriger Säure (HENRY, *B.* **5**, 449; *R.* **23**, 351; LAUCH, *B.* **18**, 2287). — Flüssig. Kp_{754}: 183—185° (H.); Kp_{730}: 182—184° (L.). D^{11}: 1,117 (H.). Löslich in Wasser.

Diäthyläther des β-Chlor-trimethylenglykols, β-Chlor-α.γ-diäthoxy-propan $C_7H_{15}O_2Cl = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Glycerin-α.γ-diäthyläther und PCl_5 (REBOUL, LOURENÇO, *A.* **119**, 237). — Kp: 184°. Spez. Gew.: 1,005 bei 17°. — Wird von Natriumalkoholat in Glycerin-triäthyläther übergeführt.

β-Brom-propandiol-(1.3), Glycerin-β-monobromhydrin $C_3H_7O_2Br = HO\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Über Verbindungen, die möglicherweise Glycerin-β-monobromhydrin sind, s. S. 477 bei Derivaten von Propandiolen mit unbekannter Hydroxylstellung.

Diäthyläther des β-Brom-trimethylenglykols, β-Brom-α.γ-diäthoxy-propan $C_7H_{15}O_2Br = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Glycerin-α.γ-diäthyläther und PBr_3 (HENRY, *B.* **4**, 704). — Kp: 195—205°. Spez. Gew.: 1,258 bei 8°.

2-Brom-2-nitro-propandiol-(1.3), β-Brom-β-nitro-α.γ-dioxy-propan, β-Brom-β-nitro-trimethylenglykol $C_3H_6O_4NBr = HO\cdot CH_2\cdot CBr(NO_2)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Bromnitromethan durch Kondensation mit Methanal (HENRY, *R.* **16**, 251; MAAS, *C.* **1899** I, 179). — Farblose Krystalle. F: 106—107° (M.). Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

Propandithiol-(1.3), Dithio-trimethylenglykol, Trimethylendimercaptan, Trimethylenmercaptan $C_3H_8S_2 = HS\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SH$. *B.* Aus Trimethylenbromid und KSH in alkoh. Lösung (HAGELBERG, *B.* **23**, 1085). Aus Trimethylenrhodanid $NC\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$ mit Zink und HCl auf dem Wasserbade (H.). — *Darst.* Durch Eintragen von Trimethylenbromid in kleinen Portionen in eine alkoholische KSH-Lösung (AUTENRIETH, WOLFF, *B.* **32**, 1369). — Widerlich riechendes Öl. Kp: 169° (H.), 169—170° (A., W.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf; schwer löslich in Wasser (A., W.). Mischbar mit Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol (A., W.). — Vereinigt sich in Gegenwart von HCl-Gas mit Aldehyden und Ketonen zu cyclischen Mercaptalen und Mercaptolen (A., W., *B.* **32**, 1375). — $PbC_3H_6S_2$. Citronengelbes Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol (AUTENRIETH, WOLFF, *B.* **32**, 1375, 1380).

Propandithiol-(1.3)-dimethyläther, Trimethylen-bis-methylsulfid $C_5H_{12}S_2 = CH_3\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus Trimethylenmercaptan, Methyljodid und Natriumäthylat (AUTENRIETH, WOLFF, *B.* **32**, 1372). — Öl von sulfidartigem Geruch.

Trimethylen-bis-methylsulfon $C_5H_{12}O_4S_2 = CH_3\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation des Trimethylen-bis-methylsulfids mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung (AUTENRIETH, WOLFF, *B.* **32**, 1372). — Nädelchen aus Wasser. F: 155°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther und $CHCl_3$. — Wird beim Erhitzen mit Alkali nicht verseift.

Trimethylen-bis-äthylsulfon $C_7H_{16}O_4S_2 = C_2H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt Trimethylenbromid mit Äthylmercaptan und Natriumäthylat und oxydiert das Produkt mit angesäuerter Chamäleonlösung (STUFFER, *B.*, **23**, 3234). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 183° (St.), 184° (AUTENRIETH, WOLFF, *B.* **32**, 1373). Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol. Unverändert löslich in heißer Natronlauge.

Trimethyl-bis-äthylselenid $C_7H_{16}Se_2 = C_2H_5\cdot Se\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Se\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Trimethylenbromid auf das Natriumderivat des Äthylselenmercaptans (TSCHUGAJEW, *B.* **42**, 52). — Flüssig. Kp_{15}: 135° (korr.). D_4^{20}: 1,4630. n_D^{20}: 1,54892. Ausdehnungskoeffizient: TSCHUGAJEW.

3. ***Brom-Derivate von Propandiolen mit ungewisser Hydroxylstellung*** (vielleicht Gemische isomerer Verbindungen).

Glycerin-monobromhydrin von Berthelot, Luca $C_3H_7O_2Br$. *B.* Aus Glycerin und PBr_3, neben anderen Bromiden (BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] **48**, 310). — Öl. Kp_{10-20}: 180°. Löslich in Äther. Geht beim Erhitzen mit wäßr. Kali auf 100° in Glycerin über.

Glycerin-monobromhydrin von Veley $C_3H_7O_2Br$. *B.* Beim Einleiten von Bromwasserstoffgas in Glycerin (VELEY, *Chem. N.* **47**, 39; *J.* **1883**, 858). — Bleibt bei —15° flüssig. Kp: 160° bei 60 mm. Spez. Gew.: 1,717 bei 4°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther. — Wird von CrO_3 zu Bromessigsäure oxydiert. Mit Natriumamalgam entsteht Acrolein.

Glycerin-monobromhydrin von Fink $C_3H_7O_2Br$. *B.* Entsteht neben Dibrompropylalkohol aus Allylalkohol und Brom in Gegenwart von Wasser (FINK, *M.* **8**, 562; vgl. BILLMANN, *J. pr.* [2] **61**, 218). — Kp_{17}: 138°. — Gibt beim Kochen mit Wasser Glycerin. Mit Essigsäure und Silberacetat entsteht Triacetin.

Glycerin-monobromhydrin von Wohl, Neuberg $C_3H_7O_2Br$. *B.* In geringer Menge durch Einw. von Bromkalk und Borsäure auf Allylalkohol (WOHL, NEUBERG, *B.* **32**, 3490). — Krystalle (aus Wasser). F: 227—230°.

3. Alkohole $C_4H_{10}O_2$.

1. ***Butandiol-(1.2), α.β-Dioxy-butan, Äthyl-äthylenglykol*** $C_4H_{10}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Man erwärmt $CH_3\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Br$ mit essigsaurem Silber und Eisessig auf dem Wasserbade und verseift das erhaltene Diacetat mit festem Natronhydrat oder Ätzbaryt (SAIZEW, GRABOWSKY, *A.* **179**, 332). Durch Reduktion von Propionylcarbinol mittels Natrium- oder Aluminiumamalgams neben Butanon und Butanol-(2) (KLING, *C. r.* **140**, 314, 1345; *A. ch.* [8] **5**, 545; *Bl.* [3] **33**, 326; **35**, 211). — Süßlich schmeckende Flüssigkeit. $Kp_{747,1}$: 191—192° (S., G.); Kp: 192—194° (K.). D^0: 1,0189; $D_0^{17,4}$: 1,0059 (S., G.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Gibt bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure Glykolsäure und Glyoxylsäure (S., G.).

Diäthyläther, α.β-Diäthoxy-butan $C_8H_{18}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Chlor-β-äthoxy-butan bei der Einw. von konz. alkoh. Kalilauge oder von Natriumäthylat bei 140° (LIEBEN, *A.* **133**, 290; **146**, 201). — Angenehm ätherartig riechende Flüssigkeit. Kp: gegen 147°. Leichter als Wasser.

3.4-Dibrom-butandiol-(1.2), γ.δ-Dibrom-α.β-dioxy-butan $C_4H_8O_2Br_2 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Erythrol $CH_2{:}CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ und Brom, beide gelöst in Chloroform (GRIMAUX, CLOËZ, *Bl.* [3] **3**, 418). — Tafeln (aus Chloroform). F: 81—82°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$.

2. ***Butandiol-(1.3), α.γ-Dioxy-butan, α-Methyl-trimethylenglykol, β-Butylenglykol*** $C_4H_{10}O_2 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Entsteht in sehr kleiner Menge

bei der Reduktion einer verdünnten wäßrigen Lösung von Acetaldehyd mit Natriumamalgam unter stetem Zusatz von verdünnter Salzsäure (KEKULÉ, *A.* **162**, 310). Aus Acetaldehyd durch Reduktion mit Magnesiumamalgam (MEUNIER, *C. r.* **134**, 473; KLING, ROY, *C. r.* **144**, 1112; *Bl.* [4] **1**, 697). Aus Acetaldol und Natriumamalgam unter Neutralisation der Lösung mit HCl (WURTZ, *J.* **1873**, 474; *Bl.* [2] **41**, 362). Entsteht in kleiner Menge beim Behandeln von salzsaurem Tetramethylendiamin mit $AgNO_3$ (DEMJANOW, Ж. **24**, 354). — *Darst.* Man trägt allmählich, unter zeitweiligem Ansäuern mit Chlorwasserstoff, Natriumamalgam in die kalte Lösung von 1 Tl. Acetaldol in 10 Tln. Wasser ein (DEMJANOW, *B.* **28**, 22). Aus Acetaldol oder aus Paraldol in Wasser durch Aluminiumamalgam (HALPERN, *M.* **22**, 63). — Süß schmeckende dicke Flüssigkeit. Erstarrt beim Abkühlen durch feste Kohlensäure (HA.). Kp: 203,5—204° (KE.); Kp_{768}: 207° bis 208° (W., *Bl.* [2] **41**, 362); Kp_{760}: 203—204° (KL., R.); Kp: 204—204,5°; Kp_{20}: 114° (HA.). D: 1,0259 (W., *Bl.* [2] **41**, 362). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (KE.). — Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure Essigsäure, Oxalsäure, Crotonaldehyd und Acetaldehyd (KE.). Die gleichen Produkte außer Oxalsäure entstehen bei der Oxydation mit Chromsäure. Gibt beim Erhitzen mit 8%iger Schwefelsäure im geschlossenen Rohre bei 190° n-Butyraldehyd, Methyläthylketon, α-Äthyl-β-propyl-acrolein und eine Verbindung $C_{12}H_{20}O$ (?) vom Kp_{20}: 200°, neben Äthylen (BAUER, *M.* **25**, 4; KADIERA, *M.* **25**, 332).

3-Äthyläther, α-Oxy-γ-äthoxy-butan $C_6H_{14}O_2 = CH_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von β-Äthoxycrotonsäureäthylester mit Natrium und absol. Alkohol neben Buttersäure (BOUVEAULT, BLANC, *Bl.* [3] **31**, 1212). — Kp: 168°. Ziemlich löslich in Wasser.

2-Brom-2-nitro-butandiol-(1.3) $C_4H_8O_4NBr = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CBr(NO_2)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Methanal auf Nitrobromisopropylalkohol, sowie von Äthanal auf Nitrobromäthanol (MAAS, *C.* **1899** I, 179). — Krystalle. F: 94—96°. Unlöslich in Wasser.

3. ***Butandiol-(1.4), α.δ-Dioxy-butan, Tetramethylenglykol*** $C_4H_{10}O_2 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus dem Diacetat des Butandiols-(1.4), das man aus $CH_2I\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2I$ und essigsaurem Silber in Eisessig erhält, durch Erhitzen mit einem geringen Überschuß von gelöschtem Kalk auf dem Wasserbade (HAMONET, *C. r.* **132**, 632; *Bl.* [3] **33**, 524). Durch Reduktion der „glasigen" Modifikation des Succindialdehyds mit Aluminiumamalgam in Äther (HARRIES, *B.* **35**, 1187). Findet sich unter den Produkten der Einw. von $AgNO_3$ auf salzsaures Tetramethylendiamin (DEMJANOW, Ж. **24**, 354). Entsteht neben anderen Produkten bei 3-stündigem Kochen von 10 g Tetramethylendinitramin $C_4H_8(NH\cdot NO_2)_2$ mit 50 ccm Schwefelsäure (von 2%) (DEKKERS, *R.* **9**, 101). — Dicke Flüssigkeit von brennendem und bitterem Geschmack. Erstarrt in einem Kältegemisch zu Nadeln. F: 16° (HAM.). Kp_{759}: 230° (HAM.). D^{20}: 1,020 (HAM.). Schwer löslich in Äther; mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar. Wird aus der wäßr. Lösung leicht durch K_2CO_3 abgeschieden (HAM.). — Liefert bei der Oxydation mit HNO_3 Bernsteinsäure (HAM.).

Dimethyläther, α.δ-Dimethoxy-butan $C_6H_{14}O_2 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus der Mg-Verbindung des Methyl-γ-jodpropyl-äthers $CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot MgI$ und Bromdimethyläther $CH_2Br\cdot O\cdot CH_3$ in Äther (HAMONET, *C. r.* **138**, 977; *Bl.* [3] **33**, 528). Durch Reduktion des 1.4-Dimethoxy-butins-(2) mittels Wasserstoffs in Gegenwart von Ni bei 170° (GAUTHIER, *A. ch.* [8] **16**, 347). — Flüssig. Kp_{760}: 132—133° (HAM.); Kp_{755}: 132—134° (G.). D^{18}: 0,859 (HAM.). Liefert beim Erhitzen mit kalter gesättigter Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 100° 1.4-Dibrombutan (G.).

Diäthyläther $C_8H_{18}O_2 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion des 1.4-Diäthoxy-butins-(2) mittels Wasserstoffs in Gegenwart von Ni bei 185° (GAUTHIER, *A. ch.* [8] **16**, 351). — Flüssig. Kp_{750}: 155—157°.

Diisoamyläther $C_{14}H_{30}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Neben etwas Isoamylalkohol und aldehydischen Verbindungen bei der Elektrolyse wäßr. Lösungen der Alkalisalze der β-Isoamyloxy-propionsäure (HAMONET, *C. r.* **132**, 260; *Bl.* [3] **33**, 519). Bei der Einw. von Brommethyl-isoamyl-äther $C_5H_{11}\cdot O\cdot CH_2Br$ auf die Mg-Verbindung des γ-Jodpropyl-isoamyl-äthers $C_5H_{11}\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot MgI$ (H., *C. r.* **138**, 976; *Bl.* [3] **33**, 528). — Schwach riechendes Öl. Kp_{760}: 260—261°; Kp_{15}: 140—141°. D^{18}: 0,849. Unlöslich in Wasser. — Beim Einleiten von HBr-Gas entsteht Brombutyl-isoamyläther neben 1.4-Dibrombutan (H., *Bl.* [3] **33**, 521).

Dimethyläther des 2.2.3.3-Tetrabrom-butandiols-(1.4), β.β.γ.γ-Tetrabrom-α.δ-dimethoxy-butan $C_6H_{10}O_2Br_4 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CBr_2\cdot CBr_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 1.4-Dimethoxy-butin-(2) und 2 Mol. Brom in Gegenwart von Wasser (GAUTHIER, *A. ch.* [8] **16**, 339). — Kp_{17}: 162° unter Zers.

Butandithiol-(1.4), Dithio-tetramethylenglykol, Tetramethylendimercaptan, Tetramethylenmercaptan $C_4H_{10}S_2$ = HS·CH_2·CH_2·CH_2·CH_2·SH. *B.* Man setzt dithiocarbamidsaures Ammonium in Alkohol mit 1.4-Dijodbutan um und erwärmt das Bisdithiourethan H_2N·CS·S·CH_2·CH_2·CH_2·CH_2·S·CS·NH_2 mit wäßr. Kalilauge auf dem Wasserbade (v. BRAUN, *B.* 42, 4572). — Flüssig. Kp_{30}: 105—106°. Löslich in Alkohol.

4. ***Butandiol-(2.3), β.γ-Dioxy-butan, symm. Dimethyl-äthylenglykol, Pseudobutylenglykol*** $C_4H_{10}O_2$ = CH_3·CH(OH)·CH(OH)·CH_3.

Infolge der Anwesenheit zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome sind zwei diastereoisomere optisch inaktive Butandiole-(2.3) — Racemform und Mesoform — denkbar. Es muß dahingestellt bleiben, ob die in diesem Artikel zusammengestellten Herstellungsmethoden von β.γ-Dioxybutanen sterisch ganz einheitliche Präparate liefern und ob die nach verschiedenen Methoden hergestellten Präparate in sterischer Beziehung völlig übereinstimmen. Ebensowenig läßt sich über die sterische Beziehung dieser Präparate zu den unten aufgeführten diastereoisomeren 1.4-Dibrom-butandiolen-(2.3) etwas aussagen.

B. Aus Pseudobutylendibromid CH_3·CHBr·CHBr·CH_3 durch folgeweise Einw. von Silberacetat (+ Eisessig) und festem Kali (WURTZ, *A. ch.* [3] 55, 452; MENSCHUTKIN, *B.* 13, 1812; vgl. NEVOLE, *Bl.* [2] 27, 64). Bei der Reduktion von Methyl-acetyl-carbinol mittels Natrium- oder Aluminiumamalgams, neben Methyl-äthyl-carbinol und Methyl-äthyl-keton (KLING, *C. r.* 140, 314, 1457; *A. ch.* [8] 5, 553; *Bl.* [3] 33, 326; 35, 215). Bei der Reduktion von Diacetyl mittels Wasserstoffs in Gegenwart von Nickel bei 140—150°, neben Methyl-acetyl-carbinol (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 144, 1086; *A. ch.* [8] 16, 81). Bei 6—7-stündigem Erhitzen von 1 Vol. α.β-Dimethyläthylenoxyd C_4H_8O mit 3 Vol. Wasser auf 100° (ELTEKOW, Ж. 14, 372). Über Bildung aus d-Glykose und d-Mannit durch Vergärung mittels des Bacillus lactis aerogenes s. HARDEN, WALPOLE, *C.* 1906 I, 1560. — Flüssig. Kp: 183—184° (E.); Kp: 178—180° (KLING, *A. ch.* [8] 5, 553). D°: 1,048 (W., *A. ch.* [3] 55, 454). In allen Verhältnissen mit Wasser und Äther mischbar (W.). — Aus inaktivem Butylenglykol wird durch Sorbosebacterium oder Mycoderma aceti eine aktive Form abgesondert, indem die l-Form in Methyl-acetyl-carbinol übergeht, während die d-Form unverändert bleibt (KLING, *C. r.* 140, 1456; *A. ch.* [8] 5, 551; *Bl.* [3] 35, 214). Einw. von HNO_3: W., *A. ch.* [3] 55, 455.

1.4-Dichlor-butandiol-(2.3), Dichlorhydrin des natürlichen (nicht spaltbaren) Erythrits, Erythritdichlorhydrin $C_4H_8O_2Cl_2$ = CH_2Cl·CH(OH)·CH(OH)·CH_2Cl. *B.* Bei 100-stündigem Erhitzen von natürlichem Erythrit mit 12—15 Tln. konzentrierter Salzsäure auf 100° (DE LUYNES, *A. ch.* [4] 2, 406; PRZIBYTEK, *B.* 17, 1092). — Trigonale (DUFET, *C.* 1902 I, 1398; vgl. GROTH, Chemische Krystallographie [Leipzig 1910], Teil 3, S. 241) Krystalle. F: 125—125,5° (P.), 126,5° (HENNINGER, *A. ch.* [6] 7, 228). Kp_{20}: 152° (H.). Sehr leicht löslich in Alkohol. — Liefert mit festem Kali das Anhydrid des natürlichen Erythrits $C_4H_6O_2$ (Syst. No. 2669) (P.).

Disalpetersäureester des Dichlorhydrins des natürlichen Erythrits $C_4H_6O_6N_2Cl_2$ = CH_2Cl·CH(O·NO_2)·CH(O·NO_2)·CH_2Cl. *B.* Aus dem Dichlorhydrin des natürlichen Erythrits durch ein Gemisch von 1 Tl. rauchender Salpetersäure und 2 Tln. konzentrierter Schwefelsäure (CHAMPION, *Z.* 1871, 349). — Krystalle (aus Alkohol). F: 60°.

Niedrigschmelzendes 1.4-Dibrom-butandiol-(2.3), Dibromhydrin des inaktiven spaltbaren Erythrits $C_4H_8O_2Br_2$ = CH_2Br·CH(OH)·CH(OH)·CH_2Br. *B.* Durch Oxydation von festem 1.4-Dibrombuten-(2) bei 0° bis —2° mit 5%iger $KMnO_4$-Lösung unter Zusatz von $MgSO_4$ in alkoholisch-wäßr. Lösung (GRINER, *C. r.* 117, 554; THIELE, *A.* 308, 341). — Nadeln (aus Benzol). F: 87° (T.), 83° (G.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwer in kaltem Benzol oder Chloroform. — Liefert bei weiterer Oxydation mit $KMnO_4$ Bromessigsäure (T.). Läßt sich durch folgeweise Abspaltung von HBr und Hydratation des gebildeten Dioxyds in inaktiven spaltbaren Erythrit überführen (G.).

Hochschmelzendes 1.4-Dibrom-butandiol-(2.3), Dibromhydrin des natürlichen (nicht spaltbaren) Erythrits $C_4H_8O_2Br_2$ = CH_2Br·CH(OH)·CH(OH)·CH_2Br. *B.* Aus natürlichem Erythrit und konzentrierter Bromwasserstoffsäure bei 100° (CHAMPION, *Z.* 1871, 348). Aus dem flüssigen 1.4-Dibrombuten-(2) durch Oxydation mit wäßr.-alkoholischer $KMnO_4$-Lösung (GRINER, *C. r.* 117, 554). — Krystalle. F: 132° (GRIMAUX, CLOEZ, *Bl.* [3] 3, 419), 135° (GRINER). Unlöslich in Wasser (CH.). — Läßt sich durch folgeweise Abspaltung von HBr und Hydratation des gebildeten Dioxyds in den natürlichen Erythrit überführen (GRINER).

Disalpetersäureester des Dibromhydrins des natürlichen Erythrits $C_4H_6O_6N_2Br_2$ = CH_2Br·CH(O·NO_2)·CH(O·NO_2)·CH_2Br. *B.* Aus dem Dibromhydrin des natürlichen Erythrits mittels eines Gemisches von 1 Tl. rauchender Salpetersäure und 2 Tln. konz.

Schwefelsäure (CHAMPION, *Z.* 1871, 348). — Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser. F: 75°.

5. ***Butandiol*** $C_4H_{10}O_2$ ***mit unbekannter Stellung der Hydroxylgruppen.***

Chlorbutylenglykol $C_4H_9O_2Cl = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$ oder $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot OH$ oder $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ oder Gemisch. *B.* Man sättigt Butenylglycerin bei 100° mit Salzsäuregas, erhitzt das Gemisch im Rohr 36 Stunden lang auf 100°, sättigt dann wieder mit HCl bei 100° und erhitzt. Hierauf wird der Röhreninhalt mit Wasser verdünnt, die Flüssigkeit mit $BaCO_3$ neutralisiert und mit Äther ausgeschüttelt. Man verdunstet die ätherische Lösung und fraktioniert den Rückstand im Vakuum (ZIKES, *M.* 6, 348). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp_{25}: 134—136° (korr.). Spez. Gew.: 1,2324 bei 17°. Schmeckt süßlich. Mischt sich mit Alkohol und Äther.

6. ***2-Methyl-propandiol-(1.2), α.β-Dioxy-β-methyl-propan, asymm. Dimethyl-äthylenglykol, Isobutylenglykol*** $C_4H_{10}O_2 = (CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. *V.* Im Bordeauxwein (HENNINGER, *C. r.* 95, 94) und Kognak (MORIN, *C. r.* 105, 1019). — *B.* Beim Kochen von Isobutylenbromid mit K_2CO_3 und Wasser (NEVOLE, *Bl.* [2] 27, 63). Durch 30-stündiges Schütteln von 50 g Isobutylenbromid mit 200 g PbO und 500 ccm Wasser bei 50° (KRASSUSKI, *C.* 1902 I, 628). Bei der Oxydation von Isobutylen durch kalte Chamäleonlösung (WAGNER, *B.* 21, 1232). Durch Einw. von Natronlauge auf α-Oxyisobutyraldehyd oder α-Bromisobutyraldehyd, neben α-Oxyisobuttersäure (FRANKE, *M.* 21, 1122). Auf Zusatz von 1 Tropfen 10%iger Schwefelsäure zu einem Gemisch von 10 g Isobutylenoxyd und 30 g Wasser (HENRY, *C. r.* 144, 1405). Bei der Vergärung von Zucker mit Weinhefe (CLAUDON, MORIN, *C. r.* 104, 1109) oder Bierhefe (HENNINGER, SANSON, *C. r.* 106, 208). — Flüssig. Erstarrt in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Äther zu einer amorphen Masse. Kp: 176—178° (N.), 177° (W.), 177—178° (HENRY), 175—177° (KR.). D^0: 1,0129; D^{20}: 1,003 (N.). Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] 8, 311. — Gibt beim Erhitzen mit Wasser auf 180—200° Isobutyraldehyd (N., *B.* 9, 448).

1-Äthyläther, β-Oxy-α-äthoxy-β-methyl-propan $C_6H_{14}O_2 = (CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthoxyessigsäureäthylester und Methylmagnesiumjodid (BÉHAL, SOMMELET, *C. r.* 138, 91; *Bl.* [3] 31, 302; SOM., *A. ch.* [8] 9, 524; B., SOM. D. R. P. 177615; *C.* 1906 II, 1791). Durch Erhitzen des Dimethyl-phenoxymethyl-carbinols $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$ mit alkoh. Kalilauge auf 200° (STÖRMER, *B.* 39, 2297). — Pfefferminzähnlich riechendes Öl. Kp: 127—129° (ST.); Kp: 129°; D^0: 0,8937; D^{15}_4: 0,8786; n_D^{15}: 1,40624 (B., SOM.). Ziemlich löslich in Wasser, sonst leicht löslich. — Liefert beim Erhitzen mit entwässerter Oxalsäure auf 110—115° Isobutyraldehyd (B., SOM.).

7. ***2-Methyl-propandiol-(1.3), β-Methyl-trimethylenglykol*** $C_4H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH(CH_2 \cdot OH)_2$. *B.* Man erhitzt Methyltrimethylenbromid $CH_2Br \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2Br$ mit Essigsäure auf dem Wasserbade und verseift das erhaltene Diacetat mit Baryt (FAWORSKI, *A.* 354, 366; *C.* 1908 I, 1041). — Kp_{771}: 214—214,5°; $Kp_{14,5}$: 110—111°. D_0^0: 1,0297. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Methylmalonsäure.

2-Nitro-2-methyl-propandiol-(1.3) $C_4H_9O_4N = CH_3 \cdot C(NO_2)(CH_2 \cdot OH)_2$. *B.* Beim Eintragen von wenig $KHCO_3$ in ein Gemisch aus Nitroäthan, Formaldehyd und Wasser (HENRY, *Bl.* [3] 13, 1002). — Monokline (CESARÒ, *C.* 1897 II, 179) Krystalle. F: 139° bis 140°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Durch Einw. von HBr entsteht eine Verbindung $C_8H_{12}O_4NBr_3$ (DEMJANOW, *C.* 1903 I, 816).

Verbindung $C_8H_{12}O_4NBr_3$. *B.* Bei der Einw. von Bromwasserstoff auf 2-Nitro-2-methyl-propandiol-(1.3) (DEMJANOW, *C.* 1903 I, 816). — Tafeln. F: 115—116°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol und Essigester. Mit Alkali wird 1 Mol. HBr abgespalten.

Verbindung $C_8H_{12}O_4NBr$. *B.* Beim Erhitzen der aus 2-Nitro-2-methyl-propandiol-(1.3) und Bromwasserstoff entstehenden Verbindung $C_8H_{12}O_4NBr_3$ mit alkoh. Kali im Wasserbad (DEMJANOW, *C.* 1903 I, 816). — Täfelchen. F: 78°. Reduziert Kaliumpermanganat.

4. Alkohole $C_5H_{12}O_2$.

1. ***Pentandiol-(1.4), α.δ-Dioxy-pentan, γ-Pentylenglykol*** $C_5H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Behandeln einer wäßrigen Lösung von Acetylpropylalkohol $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ mit Natriumamalgam (PERKIN, FREER, *Soc.* 51, 836; COLMAN, PERKIN, *Soc.* 53, 191; LIPP, *B.* 22, 2567). Durch Reduktion von γ-Valerolacton mit Natrium und Alkohol (SEMMLER, *B.* 39, 2852). — Dickes Öl. Kp_{723}: 219—220° (korr.) (LIPP); Kp_{18}: 123—126° (POSSANNER v. EHRENTHAL, *M.* 24, 353); Kp_{24}: 115°

bis 116° (Fröbe, Hochstetter, *M.* 23, 1088); Kp_{10}: 124—126° (Semmler). D_4^0: 1,0003 (Lipp); D^{25}: 0,9857 (Semmler). Mischbar mit Wasser, Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Ligroin (Lipp). — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die wäßrige Lösung des γ-Pentylenglykols entsteht 1.4-Dichlorpentan (Fröbe, Hochstetter, *M.* 23, 1088), desgleichen beim Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure (D: 1,19) auf 100° (Possanner v. Ehrenthal, *M.* 24, 353). Beim Einleiten von Bromwasserstoff in die siedende wäßrige Lösung des γ-Pentylenglykols (Colman, Perkin) oder beim Erhitzen von γ-Pentylenglykol mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° (Lipp) entsteht 1.4-Dibrompentan. Gibt beim Erhitzen mit Wasser (Possanner v. Ehrenthal), mit alkoh. Chlorwasserstoffsäure auf 150° (Semmler), mit 35—40%iger Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 100° (Lipp) oder mit 60%iger Schwefelsäure im Rohr auf 100° (Perkin, Freer; Lipp) α-Methyl-tetramethylenoxyd.

1-Methyläther des 5.5.5-Trichlor-pentandiols-(1.4), ε.ε.ε-Trichlor-δ-oxy-α-methoxy-pentan $C_6H_{11}O_2Cl_3 = CCl_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus wasserfreiem Chloral und der Mg-Verbindung des 1-Methoxy-3-jod-propans (Hamonet, *C. r.* 142, 210). — Monokline (Porcher, *C. r.* 142, 210), bitter schmeckende, campherartig riechende Blättchen (aus Äther). F: 59°. Kp_{17}: 142—143°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform. — Reduziert Fehlingsche Lösung und durch Alkali gefälltes Silberoxyd. Geht beim Erhitzen mit P_2O_5 im Vakuum in α-Trichlormethyl-tetramethylenoxyd über.

2. ***Pentandiol-(1.5), α.ε-Dioxy-pentan, Pentamethylenglykol*** $C_5H_{12}O_2 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Verseifen seines Diacetats, das aus 1.5-Dibrompentan und essigsaurem Silber entsteht (Hamonet, *C. r.* 139, 59; *Bl.* [3] 33, 531). Beim Behandeln von Pentamethylendiamin mit salpetriger Säure (Gustavson, Demjanow, *J. pr.* [2] 39, 542; Demjanow, Ж. 22, 388; Demjanow, Dojarenko, *B.* 40, 2593). — Dicke Flüssigkeit von brennendem, bitterem Geschmack. Erstarrt in einer Kältemischung aus fester Kohlensäure und Äther zu einer amorphen Masse. Kp: 260° (G., Dem.); Kp_{760}: 238—239° (Ham.); Kp_{31}: 162° (G., Dem.), 155° (Ham.). D^0: 1,0041 (Dem.); D^{18}: 0,994 (Ham.). Mischbar mit Wasser und Alkohol; schwer löslich in Äther. Brechungsvermögen: Eijkman, *R.* 12, 273. — Durch Erhitzen mit 60%iger Schwefelsäure auf 100° entsteht Pentamethylenoxyd (Dem.).

Diisoamyläther, α.ε-Diisoamyloxy-pentan $C_{15}H_{32}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Brommethyl-isoamyläther $C_5H_{11}\cdot O\cdot CH_2Br$ und der Mg-Verbindung des δ-Brombutyl-isoamyl-äthers $BrMg\cdot[CH_2]_4\cdot O\cdot C_5H_{11}$, neben etwas Butylisoamyläther und höher kondensierten Produkten (Hamonet, *C. r.* 138, 977. 1610; *Bl.* [3] 33, 529). — Flüssig. Kp_{20}: 159—160°; Kp_{760}: 276—277°. D^{18}: 0,844. — Liefert bei Einw. von HBr-Gas unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung [ε-Brom-n-amyl]-isoamyl-äther. Sättigt man den Äther, ohne zu kühlen, mit Bromwasserstoffgas und erhitzt dann mit einer Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig im Rohr auf 100°, so erhält man 1.5-Dibrompentan. Bei der Einw. von Jodwasserstoffgas entsteht 1.5-Dijodpentan.

Pentandithiol-(1.5), Dithio-pentamethylenglykol, Pentamethylendimercaptan, Pentamethylenmercaptan $C_5H_{12}S_2 = HS\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SH$. *B.* Aus 1.5-Dibrompentan und absolut-alkoh. KSH-Lösung bei gelindem Erwärmen (Autenrieth, Geyer, *B.* 41, 4252). Man setzt dithiocarbamidsaures Ammonium in Alkohol mit 1.5-Dijodpentan um und erwärmt die erhaltene Verbindung $H_2N\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot S\cdot CS\cdot NH_2$ mit wäßr. Kalilauge auf dem Wasserbade (v. Braun, *B.* 42, 4574). — Flüssig. Destilliert unter 15 mm Druck zwischen 108° und 109° und unter 27 mm Druck bei 123° fast unzersetzt (A., G.). Mischt sich mit Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton in jedem Verhältnis (A., G.). Kondensiert sich mit Aceton beim Einleiten von HCl in Gegenwart von Äther zu dem cyclischen Duplo-2.2-dimethyl-1.3-dithio-hexamethylen $\left[H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot S\\CH_2\cdot CH_2\cdot S\end{matrix}>C(CH_3)_2\right]_2$; reagiert analog mit Diäthylketon (A., G.). — $PbC_5H_{10}S_2$. Citronengelb, amorph (A., G.).

Pentamethylen-bis-äthylsulfon $C_9H_{20}O_4S_2 = C_2H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt Pentamethylenmercaptan in Gegenwart von Natriumäthylat mit C_2H_5I und oxydiert das erhaltene Pentamethylen-bis-äthylsulfid mit $KMnO_4$ und H_2SO_4 (Autenrieth, Geyer, *B.* 41, 4253). — Blättchen (aus Alkohol). F: 154°. Unlöslich in Wasser; ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

3. ***Pentandiol-(2.3), β.γ-Dioxy-pentan, α-Methyl-β-äthyl-äthylenglykol*** $C_5H_{12}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Das Diacetat dieses Glykols wird aus $C_2H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_3$ und Silberacetat bereitet und dann in Wasser durch Ätzbaryt verseift (Wagner, Saizew, *A.* 179, 308). Man trägt in eine gekühlte Lösung von $C_2H_5\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CH_3$ in der 15fachen Menge Wasser, unter Durchleiten von CO_2, Natrium-

amalgam ein (mit 3 °/₀ Na), bis eine Probe FEHLINGsche Lösung nicht mehr reduziert (v. PECHMANN, DAHL, *B.* 23, 2426). — $Kp_{750,9}$: 187,5° (W., S.); Kp_{17}: 96,5—97° (FRÖBER, HOCHSTETTER, *M.* 23, 1084). Spez. Gew.: 0,9945 bei 0°, 0,9800 bei 19°/0° (W., S.). — Verdünnte Salpetersäure oxydiert zu α-Oxybuttersäure, Ameisensäure, Essigsäure und Glykolsäure (W., S.). Wird von Bromwasser zu Acetylpropionyl oxydiert (v. P., *B.* 23, 2427).

4. ***Pentandiol-(2.4), β.δ-Dioxy-pentan*** $C_5H_{12}O_2 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetaldol und Methylmagnesiumjodid in Äther (FRANKE, KOHN, *B.* 37, 4730; *M.* 27, 1108). Man fügt zu 30 g Pentanol-(4)-on-(2) $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ und 320 g Wasser innerhalb 24 Stdn. 1000 g 3 °/₀iges Natrium-Amalgam unter Rühren und Durchleiten von CO_2 (PORAY-COSCHITZ, *C.* 1904 I, 1327). — Vergebliche Versuche zur Darst. in größeren Mengen: GACH, *M.* 21, 98. — Dickes Öl. Kp: 197°; Kp_{19}: 90—92° (P.-C.); Kp_{748}: 201—202° (korr.); Kp_{12}: 98° (F., K., *M.* 27, 1108). D_4^0: 0,96607 (P.-C.). Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln (P.-C.).

5. ***2-Methyl-butandiol-(1.2), α.β-Dioxy-β-methyl-butan, α-Methyl-α-äthyl-äthylenglykol*** $C_5H_{12}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Äthylmagnesiumjodid auf Acetol (KLING, *C. r.* 137, 757; *Bl.* [3] 31, 18; *A. ch.* [8] 5, 500). Aus α-Methyl-α-äthyl-äthylen und $KMnO_4$ (WAGNER, *B.* 21, 1236). Aus dem α-Methyl-α-äthyl-äthylenoxyd mittels stark verdünnter Schwefelsäure (HENRY, *C. r.* 144, 1404). — Kp: 185—189° (W.); Kp_{758}: 190° (H.).

1-Äthyläther, β-Oxy-α-äthoxy-β-methyl-butan $C_7H_{16}O_2 = C_2H_5\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthoxyaceton und Äthylmagnesiumbromid (SOMMELET, *A. ch.* [8] 9, 528; *Bl.* [4] 1, 392). — Flüssig. Kp_{763}: 148—149°. $D_4^{14,5}$: 0,8825. Ziemlich löslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure Methyläthylacetaldehyd (S., *A. ch.* [8] 9, 555; *Bl.* [4] 1, 406).

6. ***2-Methyl-butandiol-(1.3), α-γ-Dioxy-β-methyl-butan*** $C_5H_{12}O_2 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus 2-Methyl-butanol-(3)-al-(1) in wäßrig-alkoholischer Lösung mittels Aluminiumamalgams (SCHMALZHOFER, *M.* 21, 678). Aus 2-Methyl-butanol-(3)-al-(1) durch Einw. von GRIGNARDschen Lösungen, wie Methylmagnesiumjodid oder Äthylmagnesiumbromid, neben anderen Produkten (ABELMANN, *B.* 42, 2502). — Dickes Öl. Kp: 200° (SCH.); Kp_{30}: 112—115° (SCH.); Kp_9: 98—99° (A.). Löslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol und Äther (SCH.). — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ β-Oxy-α-methyl-buttersäure (SCH.). Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im Rohr auf 130—140° entstehen Methyl-äthyl-acetaldehyd (?) und ein Anhydrid $C_{10}H_{20}O_2$ (Syst. No. 2668) (SCH.).

2-Nitro-2-methyl-butandiol-(1.3) $C_5H_{11}O_4N = CH_3\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)(NO_2)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Formaldehydlösung, 3-Nitro-butanol-(2) und wenig K_2CO_3 (HENRY, *Bl.* [3] 15, 1224). — F: 78°. Löslich in Äther.

7. ***2-Methyl-butandiol-(1.4), α.δ-Dioxy-β-methyl-butan, β-Methyl-tetramethylenglykol*** $C_5H_{12}O_2 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Man setzt $CH_2Br\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2Br$ mit essigsaurem Silber um und verseift das erhaltene Diacetat in Alkohol mittels festen Barythydrats (FAWORSKI, *A.* 354, 382). Entsteht neben anderen Produkten bei der Umsetzung von salzsaurem 1.4-Diamino-2-methylbutan in wenig Wasser mit $AgNO_2$ und nachfolgendem Erwärmen der erhaltenen Lösung (EULER, *B.* 28, 2955). — Kp_{18}: 131—133° (F.). — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Methylbernsteinsäure (F.).

8. ***2-Methyl-butandiol-(2.3), β.γ-Dioxy-β-methyl-butan, Trimethyl-äthylenglykol*** $C_5H_{12}O_2 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Man stellt aus Trimethyläthylenbromid und Silberacetat das Diacetat dar und verseift dieses durch festes Ätzkali (WURTZ, *A. ch.* [3] 55, 458). Durch 50-stündiges Schütteln von 90 g Trimethyläthylenbromid mit 360 g PbO und 900 ccm Wasser bei Zimmertemperatur, neben Trimethyläthylenoxyd und geringen Mengen von Trimethyläthylenbromhydrin (KRASSUSKI, *C.* 1902 I, 628). Bei 10 Monate langem Stehen eines Gemisches von Methylisopropenylcarbinol $CH_3\cdot C(:CH_2)\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ und sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure bei Zimmertemperatur (KONDAKOW, Ж. 20, 32). Aus Trimethyläthylen und $KMnO_4$ (WAGNER, *B.* 21, 1235). Aus dem Trimethyl-äthylenoxyd und stark verdünnter Schwefelsäure (HENRY, *C. r.* 144, 1404). — Dickes Öl. Kp: 177° (WU.), 176—178° (KR.), 177—178° (H.). D^0: 0,987 (WU.); D_0^0: 0,9893 (KR.). In allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Äther mischbar. — Zerfällt bei anhaltendem Erhitzen auf 220° in H_2O und Methylisopropylketon (ELTEKOW, Ж. 10, 217). P_2O_5 erzeugt Methylisopropylketon (FLAWITZKI, *B.* 10,

2240). Salpetersäure oxydiert zu Oxyisobuttersäure (Wu.). Chromsäuregemisch oxydiert zu Aceton und Essigsäure (Fl.). Wird von konzentrierter Chlorwasserstoffsäure bei 100° völlig zersetzt (Bauer, *A.* 115, 90). Erhitzt man Trimethyläthylenglykol mit verdünnter Salzsäure auf 90—100° und behandelt das Produkt mit Kali, so entsteht Methylisopropylketon (Bauer; vgl. Eltekow, *B.* 16, 396).

9. ***2-Methyl-butandiol-(2.4), β.δ-Dioxy-β-methyl-butan*** $C_5H_{12}O_2 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von 2.4-Dichlor-2-methylbutan oder 2.4-Dibrom-2-methylbutan mit einer wäßrigen Pottaschelösung (Kondakow, Ж. 24, 513; *B.* 26 Ref., 96; Ipatjew, *J. pr.* [2] 53, 151). — Dicker Sirup. Kp: 202—203°; D^0: 0,9951; D^{20}: 0,9692 (K.). — $KMnO_4$ erzeugt β-Oxyisovaleriansäure (K.).

3.3-Dichlor-2-methyl-butandiol-(2.4) $C_5H_{10}O_2Cl_2 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CCl_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei der Anlagerung von unterchloriger Säure an α.α-Dimethylallen, neben anderen Verbindungen (Smirnow, *C.* 1905 I, 344). — Krystalle. F: 151°. Sublimiert langsam schon unterhalb des Schmelzpunktes. Reduziert Fehlingsche Lösung in der Kälte.

10. ***2-Methyl-butandiol-(3.4), γ.δ-Dioxy-β-methyl-butan, Isopropyl-äthylenglykol*** $C_5H_{12}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Man stellt aus Isopropyläthylenbromid und Silberacetat das Diacetat dar und verseift dieses durch Ätzkali oder Ätzbaryt (Flawitzki, *A.* 179, 351; vgl. auch Kondakow, Ж. 20, 146; *B.* 20 Ref., 440). Bei der Oxydation von Isopropyläthylen durch kalte Chamäleonlösung (Wagner, *B.* 21, 1232). — Kp: 206°; spez. Gew.: 0,9987 bei 0°, 0,9843 bei 21,5° (Fl., *A.* 179, 352). — Verdünnte Salpetersäure oxydiert zu α-Oxyisovaleriansäure (Fl., *A.* 179, 354). Mit Chromsäuregemisch erhält man Isobuttersäure (Fl., *B.* 10, 230). P_2O_5 oder $ZnCl_2$ erzeugen Isovaleraldehyd und Methylisopropylketon (Fl., *B.* 10, 2240).

11. ***2-Methylol-butanol-(1), α.γ-Dioxy-β-äthyl-propan, β-Äthyl-trimethylenglykol*** $C_5H_{12}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot OH)_2$.

2-Nitro-2-methylol-butanol-(1) $C_5H_{11}O_4N = CH_3\cdot CH_2\cdot C(NO_2)(CH_2\cdot OH)_2$. *B.* Aus Nitrobutylalkohol und Methanal, sowie aus Nitropropan und 2 Mol.-Gew. Methanal in Gegenwart von K_2CO_3 (Pauwels, *C.* 1898 I, 193). — Nadeln aus Wasser. F: 57—58°. Leicht löslich in Alkohol, Wasser und Äther.

12. Derivate von ***Methyl-butandiolen*** $C_5H_{12}O_2$ ***mit unsicherer Hydroxylstellung.***

Dichlorhydrin des Isoprenerythrits $C_5H_{10}O_2Cl_2 = HO\cdot CH_2\cdot CCl(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl$ oder $HO\cdot CH_2\cdot CCl(CH_3)\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot OH$ (?). *B.* Aus Isopren und unterchloriger Säure (Mokijewski, *Ch. Z.* 19, 2254; *C.* 1899 I, 590). — Krystalle. F: 82,5°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol. Beim Erhitzen mit Wasser entsteht eine Verbindung $C_5H_9O_2Cl$ (Syst. No. 2380).

Dibromhydrin des Isoprenerythrits $C_5H_{10}O_2Br_2 = HO\cdot CH_2\cdot CBr(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CH_2Br$ oder $HO\cdot CH_2\cdot CBr(CH_3)\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot OH$ (?). *B.* Aus Isopren und unterbromiger Säure unter Eiskühlung (Mokijewski, *C.* 1899 I, 591). — Sechsseitige Täfelchen. F: 86°. Löslich in Alkohol.

Isoprendibromid-glykol $C_5H_{10}O_2Br_2$, vielleicht $CH_2Br\cdot CBr(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$, vgl. Ipatjew, *C.* 1902 I, 42. *B.* Durch Oxydation von Isoprendibromid mit 1% $KMnO_4$-Lösung (Mokijewski, Ж. 30, 885; *C.* 1899 I, 591). — Prismen aus heißem Äther. F: 126,5°. Sublimiert oberhalb des Schmelzpunktes.

13. ***2.2-Dimethyl-propandiol-(1.3), α.γ-Dioxy-β.β-dimethyl-propan, β.β-Dimethyl-trimethylenglykol*** $C_5H_{12}O_2 = (CH_3)_2C(CH_2\cdot OH)_2$. *B.* Aus Isobutyraldehyd und Formaldehyd in Gegenwart von Wasser und gelöschtem Kalk (Apel, Tollens, *A.* 289, 38; vgl. A., T., *B.* 27, 1088) oder in Gegenwart von alkoholischer Kalilauge (Just, *M.* 17, 77; Meyersberg, *M.* 26, 43 Anm. 3). Bei der Reduktion des 2.2-Dimethyl-propanol-(3)-als-(1) in Wasser mittels Aluminiumamalgams (Wessely, *M.* 21, 220) oder mittels Natriumamalgams (Böhm, *M.* 27, 955). Aus 2.2-Dimethyl-propanol-(3)-al-(1) durch wäßr. oder alkoh. Kalilauge, neben 2.2-Dimethyl-propanol-(1)-säure-(3) (Wessely, *M.* 22, 66). Aus 2.2-Dimethyl-propanol-(3)-al-(1) durch alkoh. Kali in Gegenwart von Formaldehyd neben Ameisensäure oder in Gegenwart von Isobutyraldehyd neben Isobuttersäure (Wessely, *M.* 21, 232, 234). — Nadeln (aus heißem Benzol). F: 127° (J.), 129° (A., T.). Kp_{18}: 125—130° (J.); Kp_{747}: 206° (J.); Kp_{736}: 203—204° (We., *M.* 21, 221). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Benzol (J.). — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen Dimethylmalonsäure und Aceton (J.). Liefert bei der Oxy-

dation mit Chromsäuregemisch Ameisensäure und Essigsäure (A., T.). Gibt mit rauchender Jodwasserstoffsäure im Rohr bei 100° Jod-tert.-butylcarbinol $CH_2I\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot OH$ und tert.-Butylcarbinjodid $(CH_3)_3C\cdot CH_2I$ (MEYERSBERG, *M.* 26, 43). Durch Erhitzen mit 20%iger Schwefelsäure entstehen ein Oxyd $C_{10}H_{20}O_2$ (Syst. No. 2668), Methylisopropylketon und Isovaleraldehyd (FISCHER, WINTER, *M.* 21, 301).

2.2-Bis-chlormethyl-propandiol-(1.3), Pentaerythritdichlorhydrin $C_5H_{10}O_2Cl_2 = (CH_2Cl)_2C(CH_2\cdot OH)_2$. *B.* Durch Einw. von S_2Cl_2 auf Pentaerythrit (BOUGAULT, *C. r.* 123, 188). Durch Erhitzen von Pentaerythrit mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure auf 120—180°, neben anderen Produkten (FECHT, *B.* 40, 3888). — Krystalle. F: 65° (B.), 95° (F.). Kp_{12}: 160° (F.). Löslich in Wasser und Benzol (F.).

Pentaerythritdijodhydrin $C_5H_{10}O_2I_2 = (CH_2I)_2C(CH_2\cdot OH)_2$. *B.* Beim Destillieren von 4 g Pentaerythrit $C_5H_{12}O_4$ mit 25 ccm Jodwasserstoffsäure (spez. Gew.: 1,656) und 1,5 g rotem Phosphor im CO_2-Strome (TOLLENS, WIGAND, *A.* 265, 329). — Krystalle. F: 130°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

5. Alkohole $C_6H_{14}O_2$.

1. ***Hexandiol-(1.5), δ-Hexylenglykol*** $C_6H_{14}O_2 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Man trägt viermal je 50 g 3%iges Natriumamalgam in ein 60—70° warmes Gemisch aus 10 g δ-Acetobutylalkohol $CH_3\cdot CO\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot OH$ und 30 g H_2O, wobei von Zeit zu Zeit mit HCl neutralisiert wird (LIPP, *B.* 18, 3282; PERKIN, *Soc.* 51, 722). — Flüssig. Kp_{710}: 234—235° (L.); Kp: 228—233° (P.); Kp_{17}: 140—141° (FRÖBE, HOCHSTETTER, *M.* 23, 1090). D^0: 0,9809 (L.). — Liefert beim Erwärmen mit 60%iger Schwefelsäure δ-Hexylenoxyd $H_2C<\begin{matrix}CH_2\text{——}CH_2\\CH_2\cdot CH(CH_3)\end{matrix}>O$ (L.).

2. ***Hexandiol-(1.6), Hexamethylenglykol*** $C_6H_{14}O = HO\cdot CH_2\cdot[CH_2]_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei 2-tägigem Kochen von 15 g 1.6-Dibromhexan mit 50 ccm Wasser unter zeitweiligem Zusatz von etwas K_2CO_3 (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* 65, 598). Entsteht in sehr geringer Menge durch Erhitzen von Adipinsäurediäthylester mit Natrium und Alkohol (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* 137, 329; *Bl.* [3] 31, 1204; D. R. P. 164294; *C.* 1905 II, 1701). — *Darst.* Man setzt 1.6-Dijodhexan mit essigsaurem Silber um und verseift das erhaltene Diacetat mit Ätzkali (HAMONET, *Bl.* [3] 33, 538). — Nadeln (aus Wasser). F: 42° (H.), 40° (B., B.). Kp_{760}: 250° (H.); Kp_{17}: 152° (H.); Kp_{12}: 151° (B., B.). Löslich in Wasser und Alkohol, etwas löslich in siedendem Äther (H.).

Diäthyläther $C_{10}H_{22}O_2 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot[CH_2]_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Natrium auf eine ätherische Lösung des Äthyl-γ-brom (oder jod)-propyläthers (NOYES, *Am.* 19, 771). Durch Elektrolyse von Salzen der γ-Äthoxybuttersäure (N.). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{760}: 208°; Kp_{300}: 160—162°. D_4^{20}: 0,846. Unlöslich in Wasser, löslich in konzentrierter Schwefelsäure ohne Zersetzung. Wird durch Natrium in der Kälte allmählich zersetzt.

Hexandithiol-(1.6), Dithio-hexamethylenglykol, Hexamethylendimercaptan, Hexamethylenmercaptan $C_6H_{14}S_2 = HS\cdot CH_2\cdot[CH_2]_4\cdot CH_2\cdot SH$. *B.* Man setzt dithiocarbamidsaures Ammonium in Alkohol mit 1.6-Dijodhexan um und erwärmt die erhaltene Verbindung $H_2N\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot[CH_2]_4\cdot CH_2\cdot S\cdot CS\cdot NH_2$ mit wäßriger Kalilauge auf dem Wasserbade (v. BRAUN, *B.* 42, 4572). — Flüssig. Kp_{15}: 118—119°.

3. ***Hexandiol-(2.3)(?)*** $C_6H_{14}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_3$(?). *B.* Man kocht am Rückflußkühler ein Gemenge von 20 Tln. $C_6H_{12}Br_2$ (aus Mannit), 11,5 Tln. K_2CO_3 und 140 Tln. H_2O unter Zusatz einiger Kubikzentimeter verdünnter Kalilösung, sättigt dann mit CO_2, fügt genügend K_2CO_3 hinzu und schüttelt mit Äther aus (HECHT, MUNIER, *B.* 11, 1154; vgl. WURTZ, *A. ch.* [4] 3, 180). Durch Erhitzen von Hexylenoxyd $C_6H_{12}O$ (aus Mannit) mit Wasser auf 100—110° (ELTEKOW, Ж. 14, 377; *B.* 16, 398; KRASSUSKI, *C.* 1902 II, 21). — Krystallinisch. F: 60°. Kp: 204—206° (KR.), 207° (W.), 206—207° (E.). D^0: 0,9669 (W.). — Mit Wasser mischbar. Gibt mit HI sekundäres Hexyljodid (W.). Wird von Chromsäuregemisch zu Essigsäure, CO_2 und Buttersäure oxydiert (H., M.).

4. ***Hexandiol-(2.4), α-Methyl-α'-äthyl-trimethylenglykol*** $C_6H_{14}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetaldol und Äthylmagnesiumjodid in Äther (FRANKE, KOHN, *M.* 27, 1111). — Dickes Öl. Kp_{760}: 210—211° (korr.).

5. *Hexandiol-(2.5), α.α'-Dimethyl-tetramethylenglykol, Diallyldihydrat* $C_6H_{14}O_2 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. (Wahrscheinlich Gemisch von Stereoisomeren.) *B.* Bei der Verseifung des aus Diallyldihydrojodid und Silberacetat erhältlichen Hexandioldiacetates mittels Ätzkalis oder Ätzbaryts (Wurtz, *A. ch.* [4] **3**, 162; Sorokin, *J. pr.* [2] **23**, 18). Durch Reduktion von Acetonylaceton (s. auch Sabatier, Mailhe, *C. r.* **144**, 1088) mit Natriumamalgam in der Kälte unter Einleiten von CO_2 (Duden, Lemme, *B.* **35**, 1335). — Dickes Öl. Kp: 212—215° (W.); $Kp_{745,2}$: 219—220° (korr.) (S.); Kp_{760}: 216—218° (korr.); Kp_{12}: 120—122° (D., L.). D^0: 0,9638 (W.); D^0: 0,9759; D^{20}_4: 0,9605 (S.); D^{20}_4: 0,9610 (D., L.). Mischbar mit Wasser, Alkohol und Äther (W.). n^{20}_D: 1,4475 (D., L.). — Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch treten CO_2 und Essigsäure auf (S.). Geht beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in α.α'-Dimethyl-tetramethylenoxyd über (D., L.).

6. *Hexandiol-(3.4), α.α'-Diäthyl-äthylenglykol* $C_6H_{14}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$.

2.5-Dibrom-hexandiol-(3.4) $C_6H_{12}O_2Br_2 = CH_3\cdot CHBr\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. 5%iger $KMnO_4$-Lösung auf 2.5-Dibrom-hexen-(3) in verd. alkoh. Lösung (Duden, Lemme, *B.* **35**, 1341). Durch Einw. verd. Bromwasserstoffsäure auf das Dioxyd $CH_3\cdot CH\cdot CH\cdot CH\cdot CH\cdot CH_3$ (mit zwei O-Brücken: O O) (D., L.). — Prismen (aus Äther oder Ligroin). Löslich in etwa 25 Tln. kalten Wassers; leicht löslich in Äther, Alkohol, schwerer in Ligroin. — Wird von $KMnO_4$ zu α-Brom-propionsäure oxydiert. Wird beim Erwärmen mit Natronlauge oder Pottaschelösung in das Dioxyd $C_6H_{10}O_2$ zurückverwandelt.

1.2.5.6-Tetrabrom-hexandiol-(3.4), Tetrabromid des Divinylglykols $C_6H_{10}O_2Br_4 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. *B.* Durch Vermischen der Lösungen von Divinylglykol $C_6H_{10}O_2$ und Brom bei —15° entstehen zwei stereoisomere Tetrabromide, die man durch Behandeln mit kaltem Benzol trennt (Griner, *A. ch.* [6] **26**, 373). — Das in kaltem Benzol unlösliche Tetrabromid scheidet sich aus heißem Benzol in Nadeln vom Schmelzpunkt 174° aus. Das in kaltem Benzol lösliche Tetrabromid krystallisiert in Nadeln vom Schmelzpunkt 98—99°.

Beim Eintragen von gepulvertem Kali in eine ätherische Lösung der Tetrabromide entsteht ein Oxyd $C_6H_8O_2Br_2$ (Blättchen; F: 102°).

7. Derivat eines *Hexandiols* $C_6H_{14}O_2$ *von unbekannter Hydroxylstellung.*

Chlorhexylenglykol $C_6H_{13}O_2Cl = HO\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ oder $CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ oder Gemisch beider. *B.* Man vermischt 10 g Methylbutallylcarbinol $CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ mit 200 ccm einer gesättigten, wäßrigen Borsäurelösung, fügt 50,6 ccm Chlorkalklösung (0,011232 g HClO in 1 ccm enthaltend) hinzu, läßt 1 Tag im Dunkeln stehen, gibt dann noch 136 ccm Chlorkalklösung (mit 0,03447 g HClO in 1 ccm) hinzu, läßt wieder 1 Tag im Dunkeln stehen, schüttelt dann mit Äther aus, verdunstet den ätherischen Auszug und fraktioniert den Rückstand im Vakuum (Kablukow, Ж. **19**, 506; *B.* **21** Ref., 54). — Dickflüssig. Zerfällt bei der Destillation an der Luft in HCl und ein Oxyd $C_6H_{12}O_2$. Kp_{10-12}: 125°; Kp_{30}: 155—158°.

8. Derivat eines *Hexandiols* $C_6H_{14}O_2$ *von unbekannter Hydroxylstellung.*

Dichlorhexylenglykol $C_6H_{12}O_2Cl_2$ (vielleicht Gemisch isomerer Verbindungen). *B.* Aus Diallyl $CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH{:}CH_2$ und unterchloriger Säure (Henry, *B.* **7**, 415; Lauch, *B.* **18**, 2288); man zerstört die überschüssige unterchlorige Säure durch $Na_2S_2O_3$, übersättigt dann mit Na_2CO_3, filtriert durch ein nasses Filter und schüttelt das Filtrat mit Äther aus (Przybytek, *B.* **18**, 1351). — Dicke, zähe Flüssigkeit. D^7: 1,4. Nicht destillierbar. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther. Wird von Kali in HCl und ein Oxyd $C_6H_{10}O_2$ zerlegt.

9. *2-Methyl-pentandiol-(1.2), asymm. Methyl-propyl-äthylenglykol* $C_6H_{14}O_2 = HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$.

1-Äthyläther, β-Oxy-α-äthoxy-β-methyl-pentan $C_8H_{18}O_2 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthoxy-aceton und Propylmagnesiumchlorid oder -jodid (Sommelet, *A. ch.* [8] **9**, 530; *Bl.* [4] **1**, 392). — Kp: 167—168°. $D^{14,5}_4$: 0,8767. — Liefert beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure Methylpropylacetaldehyd (S., *A. ch.* [8] **9**, 555; *Bl.* [4] **1**, 406).

10. *2-Methyl-pentandiol-(1.3), β-Methyl-α-äthyl-trimethylenglykol* $C_6H_{14}O_2 = HO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Man läßt Propionaldol mit Aluminium-

amalgam mehrere Tage stehen und fraktioniert die Lösung im Vakuum (THALBERG, *M.* 19, 157). Aus Propionaldehyd bei Einw. von Magnesiumamalgam, neben seinem Propionsäureester (KLING. ROY, *C. r.* 144, 1112; *Bl.* [4] 1, 698). — Dickes Öl. F: —33° (K., R.). Kp: 214°; Kp_{26}: 125—126° (T.); Kp_{760}: 214—215°; Kp_{70}: 174° (K., R.); Kp_{24}: 100—102° (MUNK, *M.* 26, 664). — Mit verd. Schwefelsäure entstehen Äthylisopropylketon (Syst. No. 87), eine Verbindung $C_6H_{12}<^O_O>C_6H_{12}$ (Syst. No. 2668) (M.) und ein Kohlenwasserstoff C_6H_{10} (Kp: 69°), der 2 Atome Brom addiert (M.). Liefert mit Essigsäureanhydrid ein Monoacetylderivat (K., R.).

11. *2-Methyl-pentandiol-(2.3), a.a-Dimethyl-a'-äthyl-äthylenglykol* $C_6H_{14}O_2 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem a.a-Dimethyl-a'-äthyl-äthylenoxyd $(CH_3)_2C\cdot O\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_3$ und stark verd. Schwefelsäure (HENRY, *C. r.* 144, 1404). — Kp: 184—185°.

12. *2-Methyl-pentandiol-(2.4), a.a.a'-Trimethyl-trimethylenglykol* $C_6H_{14}O_2 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von Diacetonalkohol $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ in wäßr. Lösung mittels Natriumamalgams unter Einleiten von CO_2 (ZELINSKY, ZELIKOW, *B.* 34, 2858). Durch Reduktion des Diacetonalkohols in Wasser mit Aluminiumamalgam (FRANKE, *M.* 22, 1070). — Pinakonartig riechende, dicke Flüssigkeit. Kp_{749}: 190—194° (F.); Kp_{40}: 135—136° (Z., Z.). D_4^{17}: 0,9254 (Z., Z.); D^{22}: 0,9231 (F.). Löslich in Wasser, Alkohol und Äther (F.). n_D^{17}: 1,4311 (Z., Z.).

13. *2-Methyl-pentandiol-(2.5), a.a-Dimethyl-tetramethylenglykol* $C_6H_{14}O_2 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus dem Lacton der γ-Oxybuttersäure mittels Methylmagnesiumjodids (HENRY, *C. r.* 143, 1221). Aus γ-Acetopropylalkohol und Methylmagnesiumjodid (FRANKE, KOHN, *M.* 28, 1006). — Dickes Öl. Kp_{774}: 222°; Kp_{28}: 158° (H.). · Kp: 218—219°; Kp_{14}: 118—120° (F., K.). Leicht löslich in Wasser; löslich in Äther, Aceton, Chloroform, warmem Benzol; unlöslich oder fast unlöslich in Petroläther. Wird aus der wäßr. Lösung durch K_2CO_3 ausgesalzen. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Isocaprolacton neben anderen Produkten (F., K.). Geht bei der Einw. von rauchender Chlorwasserstoffsäure oder siedender 15%iger Schwefelsäure in a.a-Dimethyltetramethylenoxyd über (H.; F., K.). Liefert mit Acetylchlorid das Acetat des 2-Chlor-2-methylpentanols-(5) (H.).

14. *3-Methyl-pentandiol-(2.4), a.β.a'-Trimethyl-trimethylenglykol* $C_6H_{14}O_2 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion des 3-Methyl-pentanol-(4)-ons-(2) mit 3%igem Natriumamalgam im Kohlensäurestrom (SALKIND, *C.* 1905 II, 752). Neben 3-Methyl-pentanol-(4)-on-(2) bei der Reduktion von 3-Methyl-pentandion-(2.4) mit Natriumamalgam in wäßr. Natriumbicarbonatlösung unter Einleiten von CO_2 (ZELINSKY, ZELIKOW, *B.* 34, 2862). Aus 2-Methylbutanol-(3)-al-(1) und Methylmagnesiumjodid in Äther, neben anderen Produkten (ABELMANN, *B.* 42, 2503). — Kp_{760}: 211—212°; Kp_{28}: 113—115°; Kp_{10}: 103—105° (SAL.); Kp_{20}: 113—116° (Z., Z.); $Kp_{12,5}$: 104—105° (A.). D_4^0: 0,9762; D_4^{14}: 0,9628 (SAL.); D_4^{15}: 0,9906 (Z., Z.). n_D^{15}: 1,4524 (Z., Z.).

15. *3-Methylol-pentanol-(3), a.a-Diäthyl-äthylenglykol, [Oxymethyl]-diäthyl-carbinol* $C_6H_{14}O_2 = (C_2H_5)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus a.a-Diäthyl-äthylenoxyd $(C_2H_5)_2C\cdot O\cdot CH_2$ und stark verd. Schwefelsäure (HENRY, *C. r.* 144, 1405). — F: 46°. Kp_{756}: 200—202°.

[Äthoxymethyl]-diäthyl-carbinol $C_8H_{18}O_2 = (C_2H_5)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthoxyessigsäureäthylester und Äthylmagnesiumbromid (BÉHAL, SOMMELET, *C. r.* 138, 91; *Bl.* [3] 31, 303; S., *A ch.* [8] 9, 525). — Kp: 168°; D^0: 0,9094; D^{15}: 0,8961, n_D^{15}: 1,42155 (B., S., *Bl.* [3] 31, 303). — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (STÖRMER, *B.* 39, 2297) oder beim Erhitzen mit entwässerter Oxalsäure auf 110—115° Diäthylacetaldehyd (B., S.).

16. *2.2-Dimethyl-butandiol-(1.3), a.β.β-Trimethyl-trimethylenglykol* $C_6H_{14}O_2 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot OH$. Zur Konstitution vgl.: LIEBEN, *M.* 17, 68. *B.* Beim Behandeln eines Gemenges aus Acetaldehyd und Isobutyraldehyd mit alkoholischem Kali (SWOBODA, FOSSEK, *M.* 11, 389). Durch Reduktion des Aldols $C_6H_{12}O_2$ (aus Isobutyraldehyd und Acetaldehyd) mit Aluminiumamalgam (LILIENFELD, TAUSS, *M.* 19, 77). Aus Formisobutyraldol $HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CHO$ und Methylmagnesiumjodid (FRANKE, KOHN, *M.* 27, 1100). — Schwach campherartig riechende, dicke Flüssigkeit. Erstarrt beim Ab-

kühlen krystallinisch. F: 10° (Fr., K.). Kp: 206—207° (Fos., S.); Kp: 208° (L., T.); Kp_{21}: 118° (L., T.); $Kp_{19,5}$: 115—118° (Fr., K.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (S., Fos.). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat eine Oxysäure $C_6H_{12}O_3$ und Isopropylmethylketon (L., T.).

Verbindung $C_6H_{12}O$ (die Molekulargröße ist vaporimetrisch bestimmt). *B.* Beim Eintröpfeln von *a.β.β*-Trimethyl-trimethylenglykol in eiskaltes Vitriolöl (Swoboda, Fossek, *M.* 11, 397; Lilienfeld, Tauss, *M.* 19, 87). — Campherig riechende Flüssigkeit. Kp: 120—122°.

Verbindung $C_{12}H_{24}O_3$ (die Molekulargröße ist vaporimetrisch bestimmt). *B.* Beim Kochen von *a.β.β*-Trimethyl-trimethylenglykol mit Schwefelsäure (1 Tl. H_2SO_4, 2 Tle. H_2O) (S., Fos., *M.* 11, 396; L., T., *M.* 19, 87). — Geruchlose Flüssigkeit. Kp: 210°.

17. ***2.2-Dimethyl-butandiol-(1.4), β.β-Dimethyl-tetramethylenglykol*** $C_6H_{14}O_2$ = HO·CH_2·CH_2·C(CH_3)$_2$·CH_2·OH. *B.* Durch Erhitzen von *a.a*-Dimethylbernsteinsäurediäthylester mit Natrium und absol. Alkohol (Bouveault, Blanc, *C. r.* 137, 329; *Bl.* [3] 31, 1203; D. R. P. 164294: *C.* 1905 II, 1701), neben einem Gemisch der beiden Dimethylbutanolide (Blanc, *C. r.* 138, 580; *Bl.* [3] 33, 885). — Zähe Flüssigkeit. Kp_{16}: 123°. D_4^0: 0,996.

18. ***2-Methyl-2-methylol-butanol-(1), β.β-Bis-[oxymethyl]-butan, β-Methyl-β-äthyl-trimethylenglykol*** $C_6H_{14}O_2$ = CH_3·CH_2·C(CH_2·OH)$_2$·CH_3. *B.* Aus der Verbindung C_2H_5·C(CH_3)(CH_2·OH)·CHO mittels alkoh. Kalilauge, neben der Säure C_2H_5·C(CH_3)·C(CH_2·OH)·CO_2H (Neustädter, *A.* 351, 304). — Krystalle. F: 42°. Kp_{12}: 113°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther. — Wird durch $KMnO_4$ zu Methyläthylmalonsäure oxydiert.

19. ***2.2-Dimethyl-butandiol-(3.4), tert.-Butyl-äthylenglykol, Oxymethyl-tert.-butyl-carbinol*** $C_6H_{14}O_2$ = (CH_3)$_3$C·CH(OH)·CH_2·OH. *B.* Man behandelt tert.-Butyl-äthylen in wäßr. Äther mit HgO und Jod und läßt das entstandene Prod. C_6H_{13}OI mit 10%iger Kalilauge reagieren (Claessens, *Bl.* [4] 5, 116). — Tafeln. F: 32—33°. Kp: 205,5°. D^{40}: 0,940. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform. Löslich ohne Zersetzung in rauchender Chlorwasserstoffsäure. — Gibt mit Acetylchlorid in der Hauptsache ein Diacetylderivat neben gewissen Mengen von chlorierten Produkten.

20. ***2.3-Dimethyl-butandiol-(1.2), a-Methyl-a-isopropyl-äthylenglykol*** $C_6H_{14}O_2$ = (CH_3)$_2$CH·C(CH_3)(OH)·CH_2·OH. *B.* Beim Eintröpfeln von 25 g $KMnO_4$, gelöst in 2½ l Wasser, in ein Gemisch aus 20 g 2.3-Dimethyl-buten-(1) und 350 ccm Wasser (Couturier, *A. ch.* [6] 26, 473; vgl. Delacre, *C.* 1906 II, 498). Man führt 2.3-Dimethylbuten-(1) mit HgO und Jod in wäßr. Äther in das Jodhydrin C_6H_{13}OI über und behandelt dieses mit Kalilauge (Claessens, *Bl.* [4] 5, 118). — Dickes Öl. Kp_{758}: 197° (Cou.); Kp: 195--197° (Cl.). D^0: 0,9986 (Cou.), 0,984 (Cl.). Löslich in jedem Verhältnis in Wasser, Alkohol und Äther (Cou.).

3.4-Dibrom-2.3-dimethyl-butandiol-(1.2) $C_6H_{12}O_2Br_2$ = CH_2Br·CBr(CH_3)·C(CH_3)(OH)·CH_2·OH (vgl. Courtot, *Bl.* [3] 35, 977). *B.* Aus CH_2Br·CBr(CH_3)·C(CH_3):CH_2 durch Permanganat, neben einer bei etwa 160° schmelzenden Verbindung (Kondakow, *J. pr.* [2] 62, 183). — Prismen (aus Alkohol). F: 94°. In heißem Wasser leicht, in Alkohol und Äther schwer löslich. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Monobromaceton und CH_3Br.

21. ***2.3-Dimethyl-butandiol-(2.3), Tetramethyl-äthylenglykol, Pinakon*** $C_6H_{14}O_2$ = HO·C(CH_3)$_2$·C(CH_3)$_2$·OH. *B.* Bei der Einw. von Natrium auf Aceton (Fittig, *A.* 110, 25; 114, 54; Städeler, *A.* 111, 277; vgl. dazu Franke, *M.* 22, 1070) oder von Natriumamalgam auf wäßriges Aceton (Friedel, *A.* 124, 329). Durch Einw. von Magnesiumamalgam auf Aceton und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Eiswasser (Couturier, Meunier, *C. r.* 140, 722; *Bl.* [3] 33, 455). Durch elektrolytische Reduktion von Aceton (Elbs, Brand, *Z. El. Ch.* 8, 784; Merck, D. R. P. 113719; *C.* 1900 II, 794). Durch Einw. von Magnesiummethyljodid auf Oxalsäurediäthylester (Valeur, *C. r.* 132, 834). Bei der Umsetzung von Diacetyl mit Methylmagnesiumjodid und nachfolgender Zerlegung durch Eiswasser und etwas Essigsäure (Zelinsky, *B.* 35, 2138) Man setzt Tetramethyläthylenbromid mit Silberacetat um und verseift das erhaltene Pinakondiacetat mit Baryt (Pawlow, *A.* 196, 126). Durch Schütteln von 38 g Tetramethyläthylenbromid mit 152 g PbO und 550 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, neben Tetramethyläthylenoxyd und geringen Mengen Pinakolin (Krassuski, *C.* 1902 I, 628). Beim Behandeln

von Tetramethyläthylen $(CH_3)_2C:C(CH_3)_2$ mit $KMnO_4$-Lösung (COUTURIER, *A. ch.* [6] **26**, 479). Bei der Oxydation des Dimethyl-isopropyl-carbinols in Wasser mittels Kaliumpermanganatlösung (WAGNER, *J. pr.* [2] **44**, 310).

Darst. Man überschichtet eine wäßrige Lösung von K_2CO_3 von solcher Konzentration, daß sie Aceton nicht merklich löst, aber von Natrium noch leicht zersetzt wird, mit 600 bis 700 Tln. Aceton und trägt 200—250 Tle. Natrium in erbsengroßen Stücken ein; nach beendigter Reaktion fraktioniert man die obere Schicht und erhält Isopropylalkohol und (60—75 Tle.) Pinakon (FRIEDEL, SILVA, *J.* **1873**, 340; *B.* **6**, 267). Statt der K_2CO_3-Lösung benutzt man besser 150 ccm Kalilauge (von 30%) auf je 100 ccm Aceton (THIELE, *B.* **27**, 455; vgl. auch DELACRE, *C.* **1906** II, 496). — Man löst 20 g Quecksilberchlorid in 200 g trockenen Aceton und bringt die Lösung mit sehr feinem Magnesiumdraht zur Reaktion (HOLLEMAN, *R.* **25**, 206).

Pinakon krystallisiert aus Wasser in vierseitigen Tafeln mit 6 Mol. Wasser (FITTIG, *A.* **110**, 27; **114**, 55; STÄDELER, *A.* **111**, 278). Dieses Hydrat zeigt den Schmelzpunkt 46,5° (LINNEMANN, *A. Spl.* **3**, 377), 46,3° (PAWLOW, *A.* **196**, 127), 46° (WAGNER, *J. pr.* [2] **44**, 311), 56° (COUTURIER, *A. ch.* [6] **26**, 479). Es gibt über konz. Schwefelsäure das Krystallwasser teilweise ab (FITTIG, *A.* **110**, 27) und zerfällt beim Erhitzen in Wasser und wasserfreies Pinakon (LINNEMANN). Das wasserfreie Pinakon scheidet sich aus Alkohol, Äther oder CS_2 in Nadeln aus, schmilzt bei 35—38° und siedet bei 171—172° unter 739 mm Druck (LINNEMANN). Pinakon ist in CS_2 und kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser, sowie in Alkohol und Äther leicht löslich (LINNEMANN). Dielektrizitätskonstante: MATHEWS, *C.* **1906** I, 224. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 312.

Pinakon gibt beim Leiten durch ein schwach rotglühendes, mit Glasstücken gefülltes Rohr Aceton und Isopropylalkohol (THÖRNER, ZINKE, *B.* **13**, 645). Wird von Chromsäuregemisch zu Aceton oxydiert (LINNEMANN, *A. Spl.* **3**, 378). Liefert unter der Einw. von Brom in alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur Bromoform infolge der oxydierenden Wirkung des Natriumhypobromits (Bildung von Aceton). Aus dem gleichen Grunde gibt es in der Hitze die Jodoformreaktion (DENIGÈS, *Bl.* [3] **29**, 599). Beim Leiten von Jodwasserstoffgas über Pinakon entstehen Isopropyljodid und wenig C_6H_{14} (LINNEMANN, *J.* **1871**, 422). Beim Erhitzen von Pinakon mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure auf 160° entstehen Pinakolin und ein Jodid $C_6H_{11}I$, welches von gesättigter Jodwasserstoffsäure bei 270° zu C_6H_{14} reduziert wird (BOUCHARDAT, *Z.* **1871**, 699). Gibt mit einer Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig (BAEYER, *B.* **26**, 2563) oder mit einer bei 0° gesättigten wäßr. Bromwasserstoffsäure (THIELE, *B.* **27**, 455) Tetramethyl-äthylenbromid. Liefert mit PCl_3 Tetramethyl-äthylenchlorid (COUTURIER, *A. ch.* [6] **26**, 443). Bei der Einw. von PCl_5 entstehen die Chloride $C_6H_{11}Cl$ und $C_6H_{10}Cl_2$ (FRIEDEL, SILVA, *B.* **6**, 35). $POCl_3$ liefert mit Pinakon Tetramethyl-äthylenchlorhydrin $(CH_3)_2CCl\cdot C(OH)(CH_3)_2$ (COUTURIER, *A. ch.* [6] **26**, 441). Bei der Einw. von PBr_3 entsteht Tetramethyläthylenbromid (COUTURIER, *A. ch.* [6] **26**, 444). Pinakon wandelt sich bei der Einwirkung verschiedener Reagenzien unter Wasserabspaltung in Pinakolin $(CH_3)_3C\cdot CO\cdot CH_3$ um; so bildet sich Pinakolin aus Pinakon beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (neben Diisopropenyl) (FITTIG, *A.* **114**, 57; COUTURIER, *Bl.* [3] **4**, 30), mit verdünnter Salzsäure (FITTIG, *A.* **114**, 57), bei der Einw. von Chlor (FITTIG, *A.* **114**, 58), von Phosphorsäureanhydrid (neben Diisopropenyl) (COUTURIER, *Bl.* [3] **4**, 31), beim Kochen mit ca. 50%iger wäßr. Lösung von Phosphorsäure, Weinsäure oder Oxalsäure (VORLÄNDER, *B.* **30**, 2266), beim Erhitzen auf 350° in Gegenwart von Al_2O_3 (IPATJEW, *C.* **1906** II, 87). Dagegen bleibt Pinakon beim Kochen mit Sodalösung oder beim Erhitzen mit Wasser auf 120—130° unverändert (V., *B.* **30**, 2266). Bei monatelangem Stehen eines Gemisches von Pinakon mit Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur entsteht das Diacetat des Pinakons (COUTURIER, *Bl.* [3] **4**, 31; *A. ch.* [6] **26**, 455); erhitzt man das Gemisch im geschlossenen Rohr auf 90—95°, so erhält man neben geringen Mengen des Diacetats Diisopropenyl (C.).

Verhalten des Pinakons im Tierkörper: THIERFELDER, v. MERING, *H.* **9**, 511.

Identifizierung des Pinakons: DENIGÈS, *A. ch.* [8] **18**, 176.

Disalpetrigsäureester des Pinakons, Tetramethyläthylen-dinitrit $C_6H_{12}O_4N_2 = (CH_3)_2C(O\cdot NO)\cdot C(O\cdot NO)(CH_3)_2$. *B.* Durch Einleiten der aus $As_2O_3 + HNO_3$ entwickelten nitrosen Gase in eine stark gekühlte ätherische Lösung von Tetramethyläthylen, neben kleinen Mengen von symm. Tetramethyl-dinitro-äthan (J. SCHMIDT, *B.* **36**, 1775). — Nadeln mit 1 Mol. Wasser (aus verdünntem Alkohol), die bei 90° sintern, bei 115—116° schmelzen und sich bei höherem Erhitzen zersetzen. Wasserfreie Nadeln (aus Ligroin), die, schnell erhitzt, bei ca. 160° unter Gasentwicklung schmelzen. Sehr leicht löslich in Benzol, Aceton; leicht in Äther, Alkohol; schwer in kaltem Ligroin. Gibt beim Erwärmen mit Phenol + konzentrierter Schwefelsäure eine violette Lösung, die auf Zusatz von Wasser

rot und beim Alkalisieren blaugrün wird. Spaltet beim Erwärmen mit Wasser oder n-Kali salpetrige Säure ab. Bei der Reduktion entsteht NH_3.

Disalpetersäureester des Pinakons $C_6H_{12}O_6N_2 = (CH_3)_2C(O\cdot NO_2)\cdot C(O\cdot NO_2)(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einwirkung von N_2O_5 auf Tetramethyläthylen, neben $C_6H_{12}O_4N_2$ und $C_6H_{12}O_5N_2$ in wechselnder Menge, je nach der Einwirkungsart (Demjanow, *C.* **1899** I, 1064). Aus Tetramethyläthylenoxyd und N_2O_5 (D.). — Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure ergibt Pinakonhydrat, mit Zinn + HCl Pinakolin und NH_3. Mit Bromwasserstoff entsteht Tetramethyläthylenbromid $C_6H_{12}Br_2$.

22. ***3-Methyl-2-methylol-butanol-(1)***, ***β-Isopropyl-trimethylenglykol*** $C_6H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH(CH_2\cdot OH)_2$.

2-Nitro-3-methyl-2-methylol-butanol-(1) $C_6H_{13}O_4N = (CH_3)_2CH\cdot C(NO_2)(CH_2\cdot OH)_2$. *B.* Aus Nitroisobutan und 2 Mol.-Gew. Formaldehyd in Gegenwart von K_2CO_3 (Shaw, *C.* **1898** I, 439). Aus Nitroisobutyl-carbinol (S. 405) und Formaldehyd (S.). — Blättchen. Löslich in Wasser.

6. Alkohole $C_7H_{16}O_2$.

1. ***Heptandiol-(1.7)***, ***Heptamethylenglykol*** $C_7H_{16}O_2 = HO\cdot CH_2\cdot [CH_2]_5\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Man setzt 1.7-Dibromheptan mit essigsaurem Silber um und destilliert das erhaltene Diacetat über Natronkalk (Dionneau, *C. r.* **145**, 129). — Krystalle. F: 19°. Kp_{28}: 172°. Kp: 259°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther.

Dimethyläther, α.η-Dimethoxy-heptan $C_9H_{20}O_2 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot [CH_2]_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Natrium auf die ätherische, chlorwasserstoffsäurehaltige Lösung von δ-Chlor-α.η-dimethoxy-heptan (s. u.) (Hamonet, *C. r.* **144**, 1218). Aus der Mg-Verbindung des ζ-Brom-α-methoxy-hexans und Brommethyläther $CH_3\cdot O\cdot CH_2Br$ (Dionneau, *C. r.* **145**, 128). — Kp: 189—190° (H.). D^{18}: 0,860 (H.). — Geht beim Erhitzen mit HBr in 1.7-Dibromheptan über (D.).

Diäthyläther $C_{11}H_{24}O_2 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot [CH_2]_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Mg-Verbindung des ζ-Jod-α-äthoxy-hexans und Jodmethyl-äthyl-äther $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2I$ (Dionneau, *C. r.* **142**, 92). — Flüssig. Kp_{23}: 129°. Kp: 225°. D_4^{11}: 0,853.

Dimethyläther des 4-Chlor-heptandiols-(1.7), **δ-Chlor-α.η-dimethoxy-heptan** $C_9H_{19}O_2Cl = (CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_2CHCl$. *B.* Aus δ-Oxy-α.η-dimethoxy-heptan und PCl_5 (Hamonet, *C. r.* **141**, 1244). — Flüssig. Kp_{16}: 120°. D^{15}: 1,001.

2. ***2-Methyl-hexandiol-(2.6)***, ***α.α-Dimethyl-pentamethylenglykol*** $C_7H_{16}O_2 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus δ-Aceto-butylalkohol mittels Methylmagnesiumjodids in Äther (Franke, Kohn, *M.* **28**, 1011). — Dicke Flüssigkeit. Kp_{19}: 135°. — Geht bei der Destillation unter Atmosphärendruck in einen Alkohol $C_7H_{14}O$ über. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Aceton und Bernsteinsäure. Gibt mit verdünnter Schwefelsäure α.α-Dimethylpentamethylenoxyd.

3. ***2-Methyl-hexandiol-(4.6)*** $C_7H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$.

5-Nitro-2-methyl-hexandiol-(4.6) $C_7H_{15}O_4N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(NO_2)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus 5-Nitro-2-methyl-pentanol-(4) durch Kondensation mit Formaldehyd (Mousset, *C.* **1902** I, 399). — F: 103—104°.

4. ***3-Methyl-hexandiol-(1.6)*** $C_7H_{16}O_2 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von β-Methyladipinsäurediäthylester mit Natrium und absolutem Alkohol (Bouveault, Blanc, *C. r.* **137**, 329; *Bl.* [3] **31**, 1204). — Zähe Flüssigkeit. Kp_{13}: 160—165°.

5. ***3-Methyl-hexandiol-(2.4)*** $C_7H_{16}O_2 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Propionaldol und Methylmagnesiumjodid in Äther (Franke, Kohn, *M.* **27**, 1120). Durch Einw. von 2-Methyl-butanol-(3)-al-(1) auf Äthylmagnesiumbromid, neben anderen Produkten (Abelmann, *B.* **42**, 2504). — Dicke Flüssigkeit. Kp_9: 112,5° (Fr., K.); Kp_{10}: 112—113°; Kp_{16}: 116—118° (A.).

6. ***3-Methylol-hexanol-(3)***, ***α-Äthyl-α-propyl-äthylenglykol*** $C_7H_{16}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$.

Monoäthyläther $C_9H_{20}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_2\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus [Äthoxy-methyl]-äthyl-keton und Propylmagnesiumbromid (Béhal, Sommelet, *C. r.* **138**, 92; S., *A. ch.* [8] **9**, 530; *Bl.* [4] **1**, 393). — Flüssig. Kp: 182—183°; Kp_{13-14}: 77°. $D_4^{16,5}$: 0,8786 (S.). — Liefert beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure Äthylpropylacetaldehyd (B., S.; S.).

7. *3-Äthyl-pentandiol-(2.3), a-Methyl-β.β-diäthyl-äthylenglykol* $C_7H_{16}O_2$ $= (C_2H_5)_2C(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthylmagnesiumbromid und Milchsäureäthylester (TIFFENEAU, DORLENCOURT, *C. r.* 143, 127). — Kp: 194—197°. D^{20}: 0,957. — Liefert beim Erhitzen mit 25%/$_0$iger Schwefelsäure asymm. Diäthylaceton.

8. *2.2-Dimethyl-pentandiol-(1.3), β.β-Dimethyl-a-äthyl-trimethylenglykol* $C_7H_{16}O_2 = HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Formisobutyraldol $HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CHO$ und Äthylmagnesiumjodid in Äther (FRANKE, KOHN, *M.* 27, 1104). Aus Oxypivalinsäureäthylester $HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ und Äthylmagnesiumbromid, neben dem Glykol $HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C(OH)(C_2H_5)_2$ (LETELLIER, *C. r.* 146, 344). Durch Reduktion des Esters $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ mit Natrium in Alkohol (L.). — Krystalle (aus absolutem Äther). F: 60—63° (F., K.), 59° (L.). Kp: 212—214° (F., K.); Kp_{11}: 112—114° (F., K.); Kp_{21}: 119° (L.). — Liefert ein Acetylderivat vom Kp_{21}: 116° (L.).

9. *2.2-Dimethyl-pentan-diol-(1.5)* $C_7H_{16}O_2 = HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von a.a-Dimethylglutarsäurediäthylester mit Natrium und absolutem Alkohol (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* 137, 329; *Bl.* [3] 31, 1203; D. R. P. 164294; *C.* 1905 II, 1701), neben Dimethylvalerolacton (BLANC, *Bl.* [3] 33, 888). — Kp_{12}: 130°.

10. *2.4-Dimethyl-pentandiol-(1.3), β-Methyl-a-isopropyl-trimethylenglykol* $C_7H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei der Reduktion des Isobutyrpropionaldols $(CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$ durch Aluminiumamalgam (M., KOHN, *M.* 22, 33). — Krystalle. F: 58—59°. Kp_{17}: 117—118°; Kp_{740}: 215—216°.

11. *2.4-Dimethyl-pentandiol-(2.3), a.a-Dimethyl-a'-isopropyl-äthylenglykol* $C_7H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Aus a-Oxyisovaleriansäureäthylester und Methylmagnesiumjodid in Äther (BLAISE, HERMAN, *A. ch.* [8] 20, 178). — Nadeln. F: 59°. — Geht bei der Einw. von siedender 20%/$_0$iger Schwefelsäure in Diisopropylketon über.

12. *2.4-Dimethyl-pentandiol-(2.4), a.a.a'.a'-Tetramethyl-trimethylenglykol* $C_7H_{16}O_2 = HO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus Diacetonalkohol $HO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ und Methylmagnesiumjodid (FRANKE, KOHN, *B.* 37, 4731; *M.* 28, 1001; LEMAIRE, *C.* 1909 I, 1982; *R.* 29, 72). — Schwach campherartig riechende Flüssigkeit. F: —2° (L.). Kp_{12}: 98° (F., K.); Kp_{19}: 102° (F., K.); Kp_{36}: 113° (L.). D^{20}: 0,9206 (L.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther (L.). n_D: 1,4375 (L.). — Geht bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck (L.), sowie bei der Destillation in Gegenwart von etwas verdünnter Schwefelsäure (F., K.) in 2.4-Dimethylpenten-(1)-ol-(4) über.

13. *4-Methyl-2-methylol-pentanol-(1)* $C_7H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot OH)_2$. 2-Nitro-4-methyl-2-methylol-pentanol-(1) $C_7H_{15}O_4N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(NO_2)(CH_2OH)_2$. *B.* Aus 4-Nitro-2-methyl-butan durch Kondensation mit 2 Mol. Formaldehyd (MOUSSET, *C.* 1902 I, 399). Aus 4-Nitro-2-methyl-pentanol-(5) mit 1 Mol. Formaldehyd (M.). — Nadeln. F: 98°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

7. Alkohole $C_8H_{18}O_2$.

1. *Octandiol-(1.8), Oktamethylenglykol* $C_8H_{18}O_2 = HO\cdot CH_2\cdot [CH_2]_6\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von Korksäuredimethylester mit Natrium und absolutem Alkohol (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* 137, 329; *Bl.* [3] 31, 1204; D. R. P. 164294; *C* 1905 II, 1701). Bei der Reduktion von Korksäurediamid mittels Natriums in siedendem Amylalkohol (SCHEUBLE, LÖBL, *M.* 25, 345). Aus Oktamethylendiamin mittels salpetriger Säure (LÖBL, *M.* 24, 403). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 63° (B., B.), 58,5° (L.), 59—60° (SCH., L.). Kp_{20}: 172° (B., B.); $Kp_{9,5}$: 160—162° (SCH., L.). Leicht löslich in Alkohol, weniger in Wasser, Äther, schwer in Ligroin (L.). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Korksäure (L.).

2. *Octandiol-(4.5), a.a'-Dipropyl-äthylenglykol* $C_8H_{18}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$.

a) *a-Octandiol-(4.5), flüssiges Octandiol-(4.5)* $C_8H_{18}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Neben dem stereoisomeren β-Octandiol-(4.5) und Octanol-(4) durch Reduktion von Butyroin $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ mit Natrium und Alkohol; zur Trennung der Isomeren löst man das Gemisch in Petroläther und kühlt auf —10°, wobei das β-Derivat auskrystallisiert (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* 140, 1699; *Bl.* [3] 35, 644, 647). In geringer Menge neben dem stereoisomeren β-Octandiol-(4.5) bei der Einw. von siedenden konzentrierten Alkalilaugen auf Butyroin (B., L., *Bl.* [3] 35, 639). — Flüssig. Kp_{10}: 112—115° (L., Privatmitteilung). — Liefert beim Er-

hitzen mit verdünnter Schwefelsäure im Rohr auf 200° Octanon-(4) (B., L.). Verbindet sich mit nur einem Mol. Brenztraubensäure (B., L.).

b) *β-Octandiol-(4.5), festes Octandiol-(4.5)* $C_8H_{18}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Neben dem stereoisomeren α-Octandiol-(4.5) und Octanol-(4) durch Reduktion von Butyroin mit Natrium und Alkohol (B., L., *C. r.* **140**, 1699; *Bl.* [3] **35**, 644, 647). In geringer Menge im Gemisch mit dem stereoisomeren α-Octandiol-(4.5) bei der Einw. von siedender konzentrierter Alkalilauge auf Butyroin (B., L., *Bl.* [3] **35**, 639). — Blättchen (aus Alkohol). F: 123—124° (Quecksilberbad); Kp_{10}: 115—118° (B., L., *Bl.* [3] **35**, 648). Schwer löslich in Äther, ziemlich in Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im Rohr auf 200° Octanon-(4).

c) Bromderivate eines Octandiols-(4.5) (zweifelhaft, ob von α- oder β-Octandiol-(4.5) abzuleiten).

2.3.6.7-Tetrabromoctan-diol-(4.5), Dipropenylglykoltetrabromid $C_8H_{14}O_2Br_4 = CH_3\cdot[CHBr]_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CHBr]_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht in zwei stereoisomeren Formen bei der Einw. von Brom in Chloroform auf Dipropenylglykol bei —15° bis —20° (Charon, *A. ch.* [7] **17**, 270). — Die beiden stereoisomeren Formen bilden Nadeln vom Schmelzp. 123° und Blättchen vom Schmelzp. 171°; die letzteren sind leichter löslich in Benzol und Chloroform.

3. *Octandiol* $C_8H_{18}O_2$ *von ungewisser Hydroxylstellung.* *B.* Durch Hydratation des aus Octylen und Benzoylhydroperoxyd erhältlichen Octylenoxyds $C_8H_{16}O$ (Syst. No. 2362) (Prilesshajew, *B.* **42**, 4812). — Kp_{20}: 135—136°.

4. *Octandiol* $C_8H_{18}O_2$ *von ungewisser Hydroxylstellung.* *B.* Man stellt aus Octylen das Dibromid dar, führt dieses durch Silberacetat in das Diacetat über und verseift durch Ätzkali (Clermont, *A. Spl.* **3**, 254). — Kp: 235—240°. Spez. Gew.: 0,932 bei 0°, 0,920 bei 29°.

5. *2-Methyl-heptandiol-(2.6)* $C_8H_{18}O_2 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Man schüttelt 2-Methylhepten-(2)-ol-(6) mit 25%iger Schwefelsäure, und macht die erhaltene Lösung unter starker Kühlung mit NaOH alkalisch (Rupe, Schlochoff, *B.* **38**, 1499). — Zähflüssiges Öl Kp_{17}: 122—123° Gibt beim Behandeln seiner schwefelsauren Lösung mit Wasserdampf das Oxyd $CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2\cdot C(CH_3)_2}>O$.

6. *3-Methyl-heptandiol-(2.4)* $C_8H_{18}O_2 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetpropionaldol $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$ und Propylmagnesiumbromid in Äther, neben anderen Produkten (Abelmann, *B.* **42**, 2504). — $Kp_{15,5}$: 122—123°.

7. *4-Methyl-heptandiol-(3.4)* $C_8H_{18}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Man versetzt ein Gemisch aus 10 g Methylpropylbutylen $C_2H_5\cdot CH:C(CH_3)\cdot C_3H_7$ und 200 g Wasser mit einer Lösung von 10 g $KMnO_4$ in 800 g Wasser (Pawlow, *Ж.* **24**, 474). — Flüssigkeit. Kp: 215—220°.

8. *4-Methyl-heptandiol-(3.5)* $C_8H_{18}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Propionaldol und Äthylmagnesiumjodid in Äther (Franke, Kohn, *M.* **27**, 1123). — Flüssig. Kp_{14}: 120—123° (F., K., *M.* **27**, 1124); Kp: 215—217° (F., K., *M.* **27**, 1124 Anm. 1).

9. *4-Methylol-heptanol-(4), [Oxy-methyl]-dipropyl-carbinol* $C_8H_{18}O_2 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot OH$.

Monoäthyläther, [Äthoxy-methyl]-dipropyl-carbinol $C_{10}H_{22}O_2 = (C_3H_7)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthoxyessigsäureäthylester und Propylmagnesiumbromid (Béhal, Sommelet, *C. r.* **138**, 91; *Bl.* [3] **31**, 303; S., *A. ch.* [8] **9**, 526). — Kp_{760}: 201°. D^0: 0,8887; D_4^{19}: 0,8716. n_D^{19}: 1,42815. Gibt beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure auf 110—115° Dipropylacetaldehyd.

10. *2-Methyl-4-methylol-hexanol-(4)* $C_8H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$.

Monoäthyläther, [Äthoxy-methyl]-äthyl-isobutyl-carbinol $C_{10}H_{22}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_2\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthoxymethyl-äthyl-keton und Isobutylmagnesiumchlorid (Sommelet, *A. ch.* [8] **9**, 531; *Bl.* [4] **1**, 393). Aus Äthoxymethyl-isobutyl-keton und Äthylmagnesiumbromid (S.). — Flüssig. Kp_{26}: 97°; Kp_{22}: 93°. $D_4^{14,5}$: 0,8731. — Liefert beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure Äthylisobutylacetaldehyd (S., *A. ch.* [8] **9**, 556; *Bl.* [4] **1**, 407).

11. *2.5-Dimethyl-hexandiol-(1.2)* $C_8H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus 1 Mol. Glycerin-α-monochlorhydrin und 4 Mol. Isoamylmagnesiumbromid

(unter Umlagerung) (GRIGNARD, *C. r.* **141**, 45; *A. ch.* [8] **10**, 35; vgl. D. R. P. 164883; *C.* **1905** II, 1751). — Dicke, unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{11}: 129—132°; Kp_{760}: 244—247°. D^0: 0,9415; $D_4^{12,8}$: 0,9316. n_D: 1,45214. — Liefert bei der Oxydation mittels CrO_3 in Eisessig-Lösung Methyl-isoamyl-keton, Ameisensäure, Essigsäure und Isovaleriansäure.

12. *2.5-Dimethyl-hexandiol-(2.5), α.α.δ.δ-Tetramethyl-tetramethylenglykol* $C_8H_{18}O_2$ = $HO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus Acetonylaceton und Methylmagnesiumjodid (ZELINSKY, *B.* **35**, 2139). Aus Lävulinsäureäthylester und Methylmagnesiumbromid (HENRY, *C. r.* **143**, 496). Aus Bernsteinsäurediäthylester und Methylmagnesiumjodid (POGORZELSKI, *C.* **1904** I, 578; HARRIES, TÜRK, *A.* **343**, 364). Aus 2.5-Dibrom-2.5-dimethyl-hexan und 3—5%iger wäßr. Pottaschelösung in der Kälte (P.). — Bildet mit Wasser ein Hydrat $C_8H_{18}O_2 + 6H_2O$, das in Tafeln krystallisiert, bei 41—42° schmilzt und sein Wasser beim Trocknen auf einer Tonplatte abgibt (BRUYLANTS, *C.* **1909** II, 797; *R.* **29**, 134). Krystallisiert wasserfrei aus Essigester in Prismen (ZEL.), aus Petroläther in Blättchen (HAR., T.). Schmilzt wasserfrei bei 92—93° (ZEL.), bei 92° (BR.), bei 88,5—89° (P.), bei 89° (HAR., T.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, heißem Benzol (ZEL.). — Liefert bei der trocknen Destillation den Alkohol $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)_2$ (HENRY). Wird durch rauchende Chlorwasserstoffsäure oder Acetylchlorid schon in der Kälte in $(CH_3)_2CCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CCl(CH_3)_2$ übergeführt (HENRY). Bei der Einw. von verd. Salzsäure oder verd. Schwefelsäure, sowie beim Erhitzen mit Eisessig auf 125° entsteht das *α.α.α'.α'*-Tetramethyl-tetramethylen-oxyd (P.; HENRY).

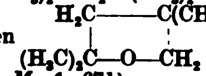
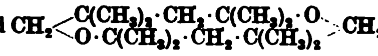
Dimethyläther $C_{10}H_{22}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus $CH_2I\cdot C(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_3$ und Magnesium in Gegenwart einer geringen Menge Äthylmagnesiumjodids (ISTOMIN, *C.* **1905** I, 429). — Kp: 190—192°. Bei der Einw. von HBr entsteht 2.5-Dibrom-2.5-dimethylhexan.

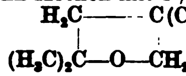
13. Derivat eines *2.5-Dimethyl-hexandiols* $C_8H_{18}O_2$ *von ungewisser Hydroxylstellung.*

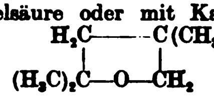
Dichlor-2.5-dimethyl-hexandiol $C_8H_{16}O_2Cl_2 = C_8H_{14}Cl_2(OH)_2$ (vielleicht Gemisch isomerer Verbindungen). *B.* Aus Diisobutenyl $CH_2:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH_2$ und HClO (Chlorkalklösung und Borsäure) (PRZIBYTEK, *B.* **20**, 3241). — Dickflüssig. Wenig löslich in Wasser. Liefert mit festem Kali das Oxyd $C_8H_{14}O_2$.

14. *3.4-Dimethyl-hexandiol-(3.4), α.β-Dimethyl-α.β-diäthyl-äthylenglykol* $C_8H_{18}O_2$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von Methyläthylketon mittels Natriums, neben anderen Produkten (LAWRINOWITSCH, *A.* **185**, 124; ZELINSKY, KRAPIWIN, *Ж.* **24**, 24; NORRIS, GREEN, *Am.* **26**, 315; BRAUN, KITTEL, *M.* **27**, 804). — Krystalle. F: 49,5° (Z., KR.), 49° (N., G.; B., KI.). Kp_{752}: 205—205,7° (N., G.). D_4^{25}(flüssig): 0,9529 (N., G.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (SCHRAMM, *B.* **16**, 1582). $n_D^{25,25}$(flüssig): 1,4521 (N., G.). — Liefert mit konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung wesentlich das Keton $C_2H_5\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot C_2H_5$ (HERSCHMANN, *M.* **14**, 237). Beim Kochen mit H_2SO_4 (5%) entstehen ein Kohlenwasserstoff C_8H_{14}, eine Verbindung $C_8H_{16}O$ (Kp: 132—139°) und nur wenig Keton $C_2H_5\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot C_2H_5$ (HERSCHMANN; vgl. LAWRINOWITSCH; SCHRAMM).

15. *2.2.4-Trimethyl-pentandiol-(1.3), β.β-Trimethyl-α-isopropyl-trimethylenglykol* $C_8H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. LIEBEN, *M.* 17, 69. — *B.* Entsteht neben wenig 2.2.4-Trimethyl-pentanol-(3)-al-(1), bei 5 wöchigem Stehen von 1 Vol. Isobutyraldehyd mit 1 Vol. Kalilauge (92,347 g in 1 l) (BRAUCHBAR, *M.* 17, 641; vgl. FOSSEK, *M.* 4, 664). Bei allmählichem Eintragen von überschüssigem Natriumamalgam in die mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung von 2.2.4-Trimethylpentanol-(3)-al-(1) in wenig Alkohol (BR., *M.* 17, 645; vgl. URBAIN, *Bl.* [3] 13, 1049, 1051; FRANKE, *M.* 17, 673) Beim Eintröpfeln, anfangs unter Kühlung, von 20 g alkoholischer Natronlauge (von 5%) in 20 g reinen Isobutyraldehyd (FR.). Aus Isobutyraldehyd bei der Einw. von Kalkmilch (HERRMANN, *M.* **25**, 190). Aus Isobutyraldehyd und KCN in alkoh. Lösung, neben anderen Produkten (TAIPALE, *C.* **1909** II, 1841). — Monokline (v. LANG, *M.* **4**, 665) Tafeln (aus wäßr. Alkohol bei sehr langsamem Krystallisieren). F: 51,5° (FOS.). Kp: 222—223° (FOS.); Kp_{25}: 150—151° (FOS.); Kp_{14}: 120° bis 122° (FR., *M.* 17, 86). Sehr schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol und Äther, etwas schwerer in Wasser (FOS.). Gibt mit Wasser kein Hydrat (FOS.). Liefert mit Calciumchlorid in konz. alkoh. Lösung eine in Säulen und Platten krystallisierende Verbindung (FOS.). — Liefert bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure Isobuttersäure und CO_2 (FOS.). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entstehen 2.2.4-Trimethyl-pentanol-(3)-säure-(1) und Diisopropylketon (FR., *M.* 17, 91). Liefert beim Erwärmen mit HBr infolge Umlagerung 1.4-Dibrom-2.2.4-trimethylpentan und geringe Mengen des Oxyds $CH_2{<}{C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot O \atop O\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2}{>}CH_2$ (MOSSLER, *M.* **24**, 603). Mit

rauchender Jodwasserstoffsäure entsteht bei 140° ein öliges, nicht destillierbares Jodid, welches mit alkoholischem Kali einen ungesättigten Kohlenwasserstoff C_8H_{16} (Kp: 116—120°) liefert (Fos.). Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure unter Kühlung entsteht die Verbindung $HO_3S\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot OH$ (Fr., *M.* 17, 87); beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entstehen  und  (Fr., *M.* 17, 89; vgl. Fos., *M.* 4, 671).

16. ***2.2.4-Trimethyl-pentandiol-(1.4)*** $C_8H_{18}O_2 = HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Durch Kochen von 1.4-Dibrom-2.2.4-trimethylpentan mit überschüssigem feuchtem Ag_2O (Mossler, *M.* 24, 599). Durch Kochen desselben Dibromids mit Silberacetat in Eisessiglösung und Verseifen des hierbei erhaltenen Diacetats (M.). — Krystalle (aus Äther). F: 86°. Kp_{13}: 114—115°; Kp: 209—211°. — Wird beim Kochen mit 1%iger Schwefelsäure oder beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 180° in  verwandelt.

Monoschwefelsäureester des 2.2.4-Trimethyl-pentandiols-(1.4) $C_8H_{18}O_5S = HO_3S\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Eintragen von konzentrierter Schwefelsäure in gepulvertes 2.2.4-Trimethyl-pentandiol-(1.3) (Franke, *M.* 17, 87). — $Ba(C_8H_{17}O_5S)_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 70—80°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Kalilauge, wie auch beim Erhitzen mit Wasser auf 110° entstehen  und .

17. ***2.2.4-Trimethyl-pentandiol-(3.4), a.a-Dimethyl-a'-tert.-butyl-äthylenglykol*** $C_8H_{18}O_2 = (CH_3)_3C\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von $(CH_3)_3C\cdot C(OH)—C(CH_3)_2$ (mit O-Brücke) mittels Natriums in Alkohol (Prileshajew, *C.* 1904 II, 1025). Neben dem isomeren Glykol $(CH_3)_3C\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ (s. u.) bei der Hydratation des Oxydgemisches, welches aus „Diisobutylen" C_8H_{16} bei der Einw. von Benzoylhydroperoxyd entsteht (P., *B.* 42, 4812). — Campherähnlich riechende Prismen (aus Ligroin). F: 64,5° bis 65°. — Wird von 1%iger Permanganatlösung zu $(CH_3)_3C\cdot C(OH)\cdot C(CH_3)_2$ (mit O-Brücke) oxydiert.

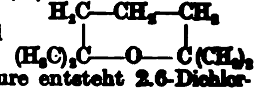
18. ***2.2.4-Trimethyl-pentandiol-(4.5)*** $C_8H_{18}O_2 = (CH_3)_3C\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Neben dem Glykol $(CH_3)_3C\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$ (s. o.) bei der Oxydation von „Diisobutylen" mit $Mg(MnO_4)_2$ (Prileshajew, *C.* 1907 II, 2032), sowie bei der Hydratation des Oxydgemisches, welches aus „Diisobutylen" C_8H_{16} bei der Einw. von Benzoylhydroperoxyd entsteht (P., *B.* 42, 4812). — F: 60—61° (P., *B.* 42, 4812). — Gibt beim Erhitzen auf 180° einen Aldehyd $C_8H_{16}O$ und einen ungesättigten Alkohol $C_8H_{16}O$ (P., *C.* 1907 II, 2031). Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid erhält man je nach der Temperatur das zugehörige Diacetat oder Monoacetate ungesättigter Alkohole $C_8H_{16}O$ (P., *C.* 1907 II, 2031).

8. Alkohole $C_9H_{20}O_2$.

1. ***Nonandiol-(1.9), Enneamethylenglykol*** $C_9H_{20}O_2 = HO\cdot CH_2\cdot [CH_2]_7\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Azelainsäureamid durch Natrium in Amylalkohol (Scheuble, Löbl, *M.* 25, 1085). — F: 45,5°. Kp_{15}: 177° (korr.).

2. ***2-Methyl-octandiol-(1.2)*** $C_9H_{20}O_2 = CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot OH$.

Monoäthyläther, Methyl-[äthoxymethyl]-hexyl-carbinol $C_{11}H_{24}O_2 = CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthoxyaceton und n-Hexylmagnesiumbromid (Béhal, Sommelet, *C. r.* 138, 92). Aus Methyl-n-hexylketon und Chlormethyl-äthyl-äther $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2Cl$ in Gegenwart von Mg und etwas $HgCl_2$ in Äther (Sommelet, *A. ch.* [8] 9, 536; *Bl.* [4] 1, 397). — Flüssig. Kp_{11-12}: 102—105° (S.); Kp_{14}: 110—112° (B., S.). D_4^{0}: 0,8665 (S.). — Liefert beim Erhitzen mit entwässerter Oxalsäure auf 110—115° (B., S.) oder beim Kochen mit wasserfreier Ameisensäure Methylhexylacetaldehyd (S., *A. ch.* [8] 9, 557; *Bl.* [4] 1, 407).

3 *2.6-Dimethyl-heptandiol-(2.6)* $C_9H_{20}O_2 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Aus Dimethylheptenol $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)_2$ mittels 25%iger Schwefelsäure (RUPE, SCHLOCHOFF, *B.* 38, 1500). Aus Glutarsäurediäthylester und Methylmagnesiumbromid (BRUYLANTS, *C.* 1909 II, 797; *R.* 29, 130). — Krystalle mit 1 Mol. Wasser (aus Wasser) (B., *R.* 29, 132). Schmilzt wasserhaltig bei 60—61° (B.). Verliert bei 135—140° das Krystallwasser und schmilzt wasserfrei bei 76—77° (B.). — Wird durch Erwärmen mit verd. Schwefelsäure in Tetramethylpentamethylenoxyd  verwandelt (R., S.; B.). Bei Einw. von konz. Chlorwasserstoffsäure entsteht 2.6-Dichlor-2.6-dimethyl-heptan (B.).

4. *2.2.5-Trimethyl-hexandiol-(1.3), β.β-Dimethyl-α-isobutyl-trimethylenglykol* $C_9H_{20}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. LIEBEN, *M.* 17, 70. — *B.* Aus einem Gemisch von 2 Mol.-Gew. Isobutyraldehyd und 1 Mol.-Gew. Isovaleraldehyd mit alkoholischer Kalilauge (SWOBODA, FOSSEK, *M.* 11, 384, 387; LILIENFELD, TAUSS, *M.* 19, 61). — Nadeln (aus Wasser). F: 79—80° (Swo., Fos.). Kp: 231—232° (Swo., Fos.); Kp_{18}: 135° (L., T.). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (Swo., Fos.). — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht eine Oxysäure $C_9H_{18}O_3$ und ein Keton (?) $C_8H_{16}O$. Liefert beim Erhitzen mit der vierfachen Menge H_2O auf 235° bis 240°, sowie mit der dreifachen Menge 8%iger Schwefelsäure auf 215—220° oder mit der doppelten Menge 30%iger Schwefelsäure auf 140—150° einen Kohlenwasserstoff C_9H_{16}, ein Oxyd $C_9H_{18}O$ (Syst. No. 2362) und ein Oxyd $C_{18}H_{36}O_2$ (Syst. No. 2668) (LÖWY, WINTERSTEIN, *M.* 22, 398; JELOČNIK, *M.* 24, 527).

5. *2.3.3.4-Tetramethyl-pentandiol-(2.4), Hexamethyl-trimethylenglykol* $C_9H_{20}O_2 = HO\cdot C(CH_3)_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Dimethylacetessigester oder Dimethylmalonester, neben Tetramethyläthylenmilchsäure (SLAWJANOW, *C.* 1907 II, 134). — Campherartig riechende Krystalle. F: 76,5°. Kp_{753}: 223—225°. Löslich in Alkohol, Äther, Petroläther. — Wird durch Säuren unter Bildung von Tetramethyläthylen und Aceton gespalten.

6. *3-[Dimethoäthylol]-pentanol-(3), 2.2-Dimethyl-3-äthyl-pentandiol-(1.3), β.β-Dimethyl-α.α-diäthyl-trimethylenglykol* $C_9H_{20}O_2 = HO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Oxypivalinsäureäthylester $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot OH$ und Äthylmagnesiumbromid, neben dem Glykol $C_2H_5\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot OH$ (LEFEBVRE, *C. r.* 146, 344). — Krystalle (aus Petroläther). F: 19°. Kp_{21}: 136°. — Geht bei der Einw. von 20%iger Schwefelsäure in den ungesättigten Alkohol $CH_3\cdot CH:C(C_2H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot OH$ und einen Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 119° über.

7. *2-Methyl-3-[methoäthylol-(3')]-pentanol-(2), 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pentandiol-(2.4), α.α.α'.α'-Tetramethyl-β-äthyl-trimethylenglykol* $C_9H_{20}O_2 = HO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Durch 2-tägiges Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid mit $^1/_3$ Mol.-Gew. Äthylacetessigester auf dem Wasserbade (GRIGNARD, *C. r.* 134, 850). — Campherartig riechende Nadeln (aus Äther). F: 52°. Kp_{21}: 127—128°.

9. Alkohole $C_{10}H_{22}O_2$.

1. *Decandiol-(1.2)* $C_{10}H_{22}O_2 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Aus dem zugehörigen Diacetat durch. alkoh. Kalilauge (GROSJEAN, *B.* 25, 479). Aus Octyl-äthylenoxyd (Syst. No. 2362) durch Hydratation (PRILESHAJEW, *B.* 42, 4813). — Dicke Flüssigkeit. Kp: 255° (G.); Kp_{15}: 145° (G.); Kp_{14}: 151—152° (P.). D^0: 0,9226 (G.); D^{15}: 0,9115 (G.); D^{30}: 0,9011 (G.).

2. *Decandiol-(1.10), Dekamethylenglykol* $C_{10}H_{22}O_2 = HO\cdot CH_2\cdot [CH_2]_8\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von Sebacinsäuredimethylester mit Natrium und absolutem Alkohol (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* 137, 329; *Bl.* [3] 31, 1205; D. R. P. 164294; *C.* 1905 II, 1701). Durch Reduktion von Sebacinsäurediamid mit Natrium und Amylalkohol (SCHEUBLE, *M.* 24, 623; SCH., LÖBL, *M.* 25, 344; ALBERTI, SMIECIUSZEWSKI, *M.* 27, 411). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 71,5° (B., B.), 70° (SCH.). Kp_{11}: 179° (B., B.); Kp_{15}: 179° (SCH.); Kp_{20}: 192° (SCH.). Leicht löslich in Alkohol, warmem Äther, schwer in kaltem Äther, fast unlöslich in kaltem Petroläther und kaltem Wasser (SCH.). — Wird durch $KMnO_4$ in neutraler Lösung zu Sebacinsäure oxydiert (SCH.). Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade entsteht Dekamethylenchlorhydrin (A., SM.).

Decandithiol-(1.10), Dithio-dekamethylenglykol, Dekamethylendimercaptan $C_{10}H_{22}S_2 = HS\cdot CH_2\cdot [CH_2]_8\cdot CH_2\cdot SH$. *B.* Man setzt dithiocarbamidsaures Ammonium in Alkohol mit 1.10-Dijoddecan um und erwärmt die erhaltene Verbindung $H_2N\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot$

$[CH_2]_6\cdot CH_2\cdot S\cdot CS\cdot NH_2$ mit wäßriger Kalilauge (v. BRAUN, *B.* **42**, 4572). — Flüssigkeit, die in Eis erstarrt. F: 20°. Kp_{18}: 176°.

3. ***2-Methyl-nonandiol-(1.2)*** $C_{10}H_{22}O_2 = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot OH$.

Monoäthyläther $C_{12}H_{26}O_2 = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthoxyaceton und n-Heptylmagnesiumbromid (BÉHAL, SOMMELET, *C. r.* **138**, 92). Aus Methyl-n-heptylketon und Chlormethyläthyläther $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2Cl$ in Gegenwart von Magnesium und etwas $HgCl_2$ in Äther (SOMMELET, *A. ch.* [8] **9**, 538; *Bl.* [4] **1**, 398). — Kp_{18}: 130—133° (B., S.); Kp_{11}: 118—119° (S.). $D_4^{4,5}$: 0,8685 (S.). — Liefert beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure (B., S.) oder beim Kochen mit wasserfreier Ameisensäure Methylheptylacetaldehyd (S., *A. ch.* [8] **9**, 558; *Bl.* [4] **1**, 408).

4. ***2-Methyl-5-methylol-octanol-(5)*** $C_{10}H_{22}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$.

Monoäthyläther, [Äthoxymethyl]-propyl-isoamyl-carbinol $C_{12}H_{26}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_2\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthoxypentanon und Isoamylmagnesiumbromid (BÉHAL, SOMMELET, *C. r.* **138**, 92). — Kp_{12}: 109—113°. — Liefert beim Erhitzen mit entwässerter Oxalsäure auf 110—115° Propylisoamylacetaldehyd.

5. ***2.6-Dimethyl-octandiol-(2.8), Oxyhydrocitronellol*** $C_{10}H_{22}O_2 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (?). *B.* Durch Einw. von salpetriger Säure auf Oxyhydromenthonylamin $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ (?) (WALLACH, *A.* **296**, 130). — Zähflüssiges Öl, mit Wasserdampf nicht flüchtig. Kp_{19}: 153—156°. — Spaltet beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure Wasser ab unter Bildung von Menthocitronellol.

6. ***2.6-Dimethyl-octandiol-(3.8)*** $C_{10}H_{22}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus dem Lacton der 2.6-Dimethyloctanol-(3)-säure-(8) bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol (SEMMLER, *B.* **39**, 2856). — Kp_{10}: 147°.

7. ***2.7-Dimethyl-octandiol-(4.5), a.a'-Diisobutyl-äthylenglykol*** $C_{10}H_{22}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Wurde in einem Falle bei der Einw. von Isovaleraldehyd auf n-Propylmagnesiumjodid in Äther bei Gegenwart geringer Mengen Wasser erhalten (CLARKE, *Am. Soc.* **31**, 115). — Öl. Kp_{760}: 238—242°. Löslich in organischen Lösungsmitteln.

8. ***4.5-Dimethyl-octandiol-(4.5), a.a'-Dimethyl-a.a'-dipropyl-äthylenglykol*** $C_{10}H_{22}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylpropylketon mit Natrium in Gegenwart von etwas Wasser (FRIEDEL, *J.* **1869**, 513). — Kp: 220—225°. Wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in ein Keton $C_{10}H_{20}O$ (Syst. No. 87) umgewandelt (SZYMANSKI, *B.* **19**, 1532).

9. ***2.6-Dimethyl-4-methylol-heptanol-(4)*** $C_{10}H_{22}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$.

Monoäthyläther, Äthoxymethyl-diisobutyl-carbinol $C_{12}H_{26}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_2\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Äthoxyessigsäureäthylester und Isobutylmagnesiumbromid (BÉHAL, SOMMELET, *C. r.* **138**, 91; *Bl.* [3] **31**, 303). — Kp_{22}: 112—113°; D^0: 0,8796; $D^{14,5}$: 0,8618; $n_D^{14,5}$: 1,43055 (B., S., *Bl.* [3] **31**, 303). — Liefert beim Erhitzen mit entwässerter Oxalsäure auf 110—115° Diisobutylacetaldehyd.

10. ***3.5-Dimethyl-3-methylol-heptanol-(4)*** $C_{10}H_{22}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von n. alkoh. Kalilauge auf Methyläthylacetaldehyd neben Methyläthylessigsäure (NEUSTÄDTER, *M.* **27**, 904). Bei der Einw. von Natrium auf Methyläthylacetaldehyd (N.). — Dicke Flüssigkeit. Kp_{10}: 133°. Leichter als Wasser. Sehr wenig löslich in Wasser, schwer in wäßr. Alkohol, leicht in Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol.

11. ***2.5-Dimethyl-5-methylol-heptanol-(4)*** (?) $C_{10}H_{22}O_2 = (CH_3)(C_2H_5)C(CH_2\cdot OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (?). Zur Konstitution vgl.: MORGENSTERN, *M.* **24**, 588; CIHLAR, *M.* **25**, 157; NEUSTÄDTER *M.* **27**, 881, 906. — *B.* Der Monoisovaleriansäureester oder Monomethyläthylessigsäureester entsteht (neben anderen Produkten) durch Einw. von Natrium oder von Alkalien auf gewöhnlichen (d. h. eine Beimengung von Methyläthylacetaldehyd enthaltenden) Isovaleraldehyd; man verseift durch alkoholisches Kali (KOHN, *M.* **17**, 146; ROSINGER, *M.* **22**, 545; *A.* **322**, 131; NEF, *A.* **318**, 160; *Am.* **30**, 234 Anm.). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 48° (M., *M.* **24**, 579). Kp_{15}: 143° (R., *M.* **22**, 551). — Liefert beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure geringe Mengen eines Aldehyds (?) $C_{10}H_{20}O$ (?) vom Siedepunkt 108—112°, ferner einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, ein Oxyd $C_{20}H_{38}O$ (Syst. No. 2362) und ein Oxyd $C_{20}H_{40}O_2$ (Syst. No. 2668) (M., *M.* **24**, 579).

Mono-Isovaleryl- (oder Methyläthylacetyl-) Derivat des Glykols $C_{10}H_{22}O_2$, $C_{15}H_{30}O_3$ = $HO \cdot C_{10}H_{20} \cdot O \cdot CO \cdot C_4H_9$. *B.* Siehe das Glykol $C_{10}H_{22}O_2$. — Öl. Kp_{18}: 146° (R., *M.* **22**, 548).

Acetyl-Isovaleryl- (oder Methyläthylacetyl-) Derivat des Glykols $C_{10}H_{22}O_2$, $C_{17}H_{32}O_4$ = $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_{20} \cdot O \cdot CO \cdot C_4H_9$. *B.* Durch Einw. von Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure auf das Monoisovaleryl- (oder Methyläthylacetyl-)derivat des Glykols $C_{10}H_{22}O_2$ (R., *M.* **22**, 558). — Kp_{18}: 150°.

Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$. *B.* Aus dem Glykol $C_{10}H_{22}O_2$ (s. o.) durch Erhitzen mit 20—23 %iger Schwefelsäure im Rohr auf 150—160° (M., *M.* **24**, 580). — Terpentinartig riechende Flüssigkeit. Kp: 138°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Addiert in CS_2-Lösung 2 Atome Brom.

12. ***3.4-Diäthyl-hexandiol-(3.4), Tetraäthyl-äthylenglykol*** $C_{10}H_{22}O_2$ = $HO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Natrium, in Gegenwart von Pottaschelösung, auf Diäthylketon (Schramm, *B.* **16**, 1584; Kohn, *M.* **26**, 112; Samec, *M.* **28**, 741). — Krystalle. F: 27—28° (Sch.). Kp: 230° (K.). Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (Sch.). Sehr wenig löslich in verd. Schwefelsäure (K.). — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ und ein Oxyd $C_{10}H_{20}O$ (K., *M.* **26**, 111; Sa., *M.* **28**, 748). Gibt mit Zinkäthyl einen Niederschlag $(C_2H_5)_2(C_2H_5 \cdot Zn \cdot O)C \cdot C(O \cdot Zn \cdot C_2H_5)(C_2H_5)_2$ (?), der mit Wasser das Glykol regeneriert (Sa., *M.* **28**, 747).

Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$. *B.* Neben dem Oxyd $C_{10}H_{20}O$ beim Kochen von 3.4-Diäthylhexandiol-(3.4) mit verd. Schwefelsäure (Lieben, *M.* **26**, 37; K., *M.* **26**, 112; Sa., *M.* **28**, 748). — Flüssig. Kp: 153—154°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — Gibt mit alkal. $KMnO_4$ eine Dioxysäure $C_{10}H_{20}O_4$ (Syst. No. 230), Oxydiäthylessigsäure, Essigsäure und Propionsäure (Sa., *M.* **28**, 758). Mit Natrium und siedendem Alkohol entsteht eine Verbindung $C_{10}H_{20}$ (Sa., *M.* **28**, 759). Addiert 2 Atome Brom in Chloroform (K.).

Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$. *B.* Aus dem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ (s. o.) durch Natrium in siedendem Alkohol (Sa., *M.* **28**, 759). — Terpenartig riechende Flüssigkeit. Kp: 198°.

13. ***2.2.5.5-Tetramethyl-hexandiol-(3.4), a.a'-Di-tert.-butyl-äthylenglykol*** $C_{10}H_{22}O_2$ = $(CH_3)_3C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Findet sich unter den Produkten der Reduktion eines Gemisches aus Trimethylessigsäure und Trimethylessigsäurechlorid durch Natriumamalgam (Tissier, *A. ch.* [6] **29**, 341). Bei der Reduktion von Trimethylacetaldehyd mittels Natriums, neben Trimethyläthylalkohol (T., *A. ch.* [6] **29**, 342). — Tafeln (aus Alkohol). F: 83—84°; Kp: 185—187° (T., *A. ch.* [6] **29**, 355).

14. ***2.3.4.5-Tetramethyl-hexandiol-(3.4), a.a'-Dimethyl-a.a'-diisopropyl-äthylenglykol*** $C_{10}H_{22}O_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Methylisopropylketon in Benzol mittels Natriums in Gegenwart von Wasser (Beaumé, *C.* **1903** II, 23). — Tafeln. F: 22°. D^{22}_4: 0,9455. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Gibt mit Wasser kein Hydrat. — Durch Kochen mit 20 %iger Schwefelsäure entsteht ein Oxyd $C_{10}H_{20}O$ (Syst. No. 2362).

10. Alkohole $C_{11}H_{24}O_2$.

1. ***Undecandiol-(2.3)*** $C_{11}H_{24}O_2$ = $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Durch Verseifung des Diacetats, welches aus 2.3-Dibrom-undecan und Silberacetat erhalten wird (Mannich, *B.* **35**, 2146). — Krystalle. F: 51—53°.

2. ***2-Methyl-decandiol-(1.2)*** $C_{11}H_{24}O_2$ = $CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$.

Monoäthyläther, Methyl-[äthoxymethyl]-n-octyl-carbinol $C_{13}H_{28}O_2$ = $CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methyl-n-octyl-keton und Chlormethyl-äthyl-äther $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2Cl$ in Gegenwart von Metallen wie Zn, Mg (Béhal, Sommelet, D. R. P. 180202; *C.* **1907** I, 680). Aus n-Octylmagnesiumbromid und Äthoxyaceton (B., S.). Man kondensiert Pelargonsäurenitril mit Chlormethyl-äthyl-äther in Gegenwart von Metallen und läßt darauf noch Methylmagnesiumjodid einwirken (B., S.). — Kp_{30}: 142—144°. D^0: 0,8833.

3. ***2.6-Dimethyl-nonandiol-(2.8)*** $C_{11}H_{24}O_2$ = $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus dem aus Citronellal und Methylmagnesiumjodid entstehenden Alkohol $C_{11}H_{22}O$ durch 5—6-stdg. Kochen mit 10 %iger Schwefelsäure und Alkohol (Rupe, Pfeiffer, Splittgerber, *B.* **40**, 2816). — Zähflüssiges Öl von sehr bitterem Geschmack. Kp_{14}: 144—145°. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

4. *2.8-Dimethyl-nonandiol-(2.8)* $C_{11}H_{24}O_2$ = $(CH_3)_2C(OH)\cdot[CH_2]_5\cdot C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Bei der Umsetzung von Aceton mit dem aus 1.5-Dibrompentan und Mg in absol. Äther erhaltenen Reaktionsprodukt (v. BRAUN, *C.* 1909 II, 1993). — F: 77°. Kp_{16}: 140—150°.

5. *3.7-Dimethyl-nonandiol-(2.8)* $C_{11}H_{24}O_2$ = $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben Tetramethylcycloheptandiol $C_{11}H_{22}O_2$ (s. Syst. No. 549) beim Eintragen (in Stückchen zu 1 g) von 50 g Natrium in ein Gemisch aus 20 g 3.7-Dimethylnonandion-(2.8), 100 ccm reinem Äther und 200 ccm konz. wäßriger Sodalösung (KIPPING, *Soc.* 63, 113). — Öl. Kp_{50}: 195—196°; Kp_{130}: 220,5°. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser. Mischbar mit Alkohol und Äther.

6. *3-Methyl-6-äthyl-octandiol-(3.6)* $C_{11}H_{24}O_2$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3 Mol. Äthylmagnesiumbromid und 1 Mol. Lävulinsäureäthylester (GRIGNARD, *C. r.* 135, 629; *A. ch.* [7] 27, 560). — Nadeln (aus Benzol). F: 61°. Kp_{14}: 133—140°.

7. *2.6-Dimethyl-4.4-dimethylol-heptan, β.β-Diisobutyl-trimethylenglykol* $C_{11}H_{24}O_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(CH_2\cdot OH)_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Diisobutylmalonsäurediäthylester durch Natrium und Alkohol, neben anderen Produkten (BOUVEAULT, BLANC, *Bl.* [3] 31, 1205). — Kp_{20}: 155—160°.

11. Alkohole $C_{12}H_{26}O_2$.

1. *Dodecandiol-(6.7), α.α'-Dipentyl-äthylenglykol* $C_{12}H_{26}O_2$ = $CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$.

a) *α-Dodecandiol-(6.7), niedrigschmelzendes Dodecandiol-(6.7)* $C_{12}H_{26}O_2$ = $CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Neben dem stereoisomeren β-Dodecandiol-(6.7) und Dodecanol-(6) durch Reduktion von Capronoin $C_5H_{11}\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot C_5H_{11}$ mit Natrium und Alkohol; man trennt die Isomeren durch Krystallisation aus Petroläther und Methylalkohol (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* 140, 1699; *Bl.* [3] 35, 644, 649). — F: 54°. — Liefert beim Erhitzen mit 25%iger Schwefelsäure im Rohr auf 200° Dodecanon-(6).

b) *β-Dodecandiol-(6.7), hochschmelzendes Dodecandiol-(6.7)* $C_{12}H_{26}O_2$ = $CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Siehe bei α-Dodecandiol-(6.7). — Blättchen. F: 135—136° (korr.) (B., L., *C. r.* 140, 1699; *Bl.* [3] 35, 649). — Liefert beim Erhitzen mit 25%iger Schwefelsäure im Rohr auf 200° Dodecanon-(6).

2. *2-Methyl-undecandiol-(1.2)* $C_{12}H_{26}O_2$ = $CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot OH$.

Monoäthyläther, Methyl-[äthoxymethyl]-n-nonyl-carbinol $C_{14}H_{30}O_2$ = $C_9H_{19}\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methyl-n-nonyl-keton und Chlormethyl-äthyl-äther bei Gegenwart von Mg und etwas $HgCl_2$ in Äther (SOMMELET, *A. ch.* [8] 9, 538; *Bl.* [4] 1, 396; vgl. D. R. P. 180202; *C.* 1907 I, 680). — Kp_{19}: 152—153° (S.); Kp_{17}: 153—155° (B., S.). $D_4^{4,5}$: 0,8623 (S.); D^0: 0,880 (B., S.). — Liefert beim Kochen mit wasserfreier Ameisensäure Methylnonylacetaldehyd (S., *A. ch.* [8] 9, 559; *Bl.* [4] 1, 408).

3. *2.8-Dimethyl-5-methylol-nonanol-(5)* $C_{12}H_{26}O_2$ = $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2]_2C(OH)\cdot CH_2\cdot OH$.

Monoäthyläther, [Äthoxymethyl]-diisoamyl-carbinol $C_{14}H_{30}O_2$ = $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2]_2C(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthoxyessigsäureäthylester und Isoamylmagnesiumbromid (BÉHAL, SOMMELET, *C. r.* 138, 91; *Bl.* [3] 31, 304; S., *A. ch.* [8] 9, 526). — Kp_{25}: 143—144°; D^0: 0,8740; D_4^{15}: 0,8595; n_D^{15}: 1,43577 (B., S., *Bl.* [3] 31, 304). — Liefert beim Erhitzen mit entwässerter Oxalsäure auf 110—115° Diisoamylacetaldehyd (B., S.; S.).

4. *3.6-Diäthyl-octandiol-(3.6)* $C_{12}H_{26}O_2$ = $(C_2H_5)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Äthylmagnesiumjodid auf Bernsteinsäurediäthylester (VALEUR, *C. r.* 132, 834). — F: 70°.

5. *4.5-Diäthyl-octandiol-(4.5), α.α'-Diäthyl-α.α'-dipropyl-äthylenglykol* $C_{12}H_{26}O_2$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)(OH)\cdot C(C_2H_5)(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthylpropylketon, Natrium und Wasser (OECHSNER DE CONINCK, *Bl.* [2] 25, 10; GOLDBERGER, TANDLER, *M.* 26, 1474). Bei der elektrolytischen Reduktion von Äthylpropylketon in 50%iger Schwefelsäure (G., T.). — Öl. Kp: 254—255° (OE. DE C.; G., T.); Kp_{11}: 125—126° (G., T.). — Gibt beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im Rohr auf 170—180° einen Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{22}$ und ein Oxyd $C_{12}H_{24}O$ (Syst. No. 2362) (G., T.).

Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{22}$. *B.* Durch Erhitzen von 4.5-Diäthyl-octandiol-(4.5) mit verdünnter Schwefelsäure (G., T., *M.* 26, 1475). — Campherartig riechendes Öl. Kp: 194—195°; Kp_{11}: 75—76°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Addiert Brom in CS_2.

6. *2.4.5.7-Tetramethyl-octandiol-(4.5), a.a'-Dimethyl-a.a'-diisobutyl-äthylenglykol* $C_{12}H_{26}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Neben 2-Methyl-pentanol-(4), aus Methylisobutylketon in Äther mittels Natriums in Gegenwart von Wasser (CLARKE, SHREVE, *Am.* 35, 515). — Öl. Kp: 245°. Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

7. *3.4.5.6-Tetramethyl-octandiol-(4.5), a.β-Dimethyl-a.β-di-sek.-butyl-äthylenglykol* $C_{12}H_{26}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von Methyl-sek.-butylketon $CH_3\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)(CH_3)$ in Äther mittels Natriums in Gegenwart von Wasser (WISLICENUS, *A.* 219, 310). — Höchst zähe, mit Wasser nicht mischbare Masse. Kp: 248—250°.

8. *2.2.3.4.5.5-Hexamethyl-hexandiol-(3.4), a.a'-Dimethyl-a.a'-tert.-butyl-äthylenglykol* $C_{12}H_{26}O_2 = (CH_3)_3C\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus Pinakolin, Natrium und Wasser (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1873, 340; DELACRE, *Bl.* [4] 1, 536). — Krystalle. F: 69° (F., S.), 72—73° (D.). Kp: 255—258° (D.). — Gibt bei der Oxydation Pinakolin (D.). Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Pinakolin und $(CH_3)_3C:C(CH_3)_2$ (COUTURIER, *A. ch.* [6] 26, 497). Mit Essigsäureanhydrid bei 200° entstehen Pinakolin und das Acetat des Pinakolinalkohols (D., *Bl.* [4] 1, 539).

12. 2-Methyl-dodecandiol-(1.2) $C_{13}H_{28}O_2 = CH_3\cdot[CH_2]_9\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot OH$.

Monoäthyläther $C_{15}H_{32}O_2 = CH_3\cdot[CH_2]_9\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methyl-n-decyl-keton und Chlormethyl-äthyl-äther $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2Cl$ in Gegenwart von Metallen wie Zn, Mg (BÉHAL, SOMMELET, D. R. P. 180202; *C.* 1907 I, 690). — Kp_{15}: 160—162°. D^0: 0,878.

13. Alkohole $C_{14}H_{30}O_2$.

1. *2.5.6.9-Tetramethyl-decandiol-(5.6), a.a'-Dimethyl-a.a'-diisoamyl-äthylenglykol* $C_{14}H_{30}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Methyl-isoamyl-keton in Äther mittels Natriums in Gegenwart von Wasser (ROHN, *A.* 190, 311; PURDIE, *Soc.* 39, 468). — Nadeln. F: 30°; Kp: 268° (P.). Bleibt nach dem Schmelzen lange flüssig. Unlöslich in Wasser.

2. *4.5-Dipropyl-octandiol-(4.5), Tetrapropyl-äthylenglykol* $C_{14}H_{30}O_2 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot C(OH)(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Butyron $(C_3H_7)_2CO$, Natrium und Wasser (KURTZ, *A.* 161, 215). — Campherähnliche Krystalle. F: 68°; Kp: 260° (K.). In Wasser sehr wenig löslich (K.). — Bei der Einw. von 20%iger Schwefelsäure unter Druck bei 150—180° entstehen ein Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{26}$ (s. u.) und ein Oxyd $C_{14}H_{28}O$ (Syst. No. 2362) (ZUMPFE, *M.* 25, 125).

Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{26}$. *B.* Aus Tetrapropyläthylenglykol und 20%iger Schwefelsäure bei 150—180°, neben einem Oxyd $C_{14}H_{28}O$ (ZUMPFE, *M.* 25, 125). — Flüssig. Kp_{760}: 216—218°; Kp_{12}: 98—100°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Oxydation mittels $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure.

Verbindung $C_{14}H_{26}Br_2$. *B.* Man behandelt den Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{26}$ (s. o.) mit Brom in CS_2 (Z., *M.* 25, 126). — Schuppenförmige Krystalle. F: 83°.

14. Alkohole $C_{16}H_{34}O_2$.

1. *Hexadecandiol-(1.2), Tetradecyl-äthylenglykol, Cetenglykol* $C_{16}H_{34}O_2 = CH_3\cdot[CH_2]_{13}\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Man setzt Hexadecylendibromid $CH_3\cdot[CH_2]_{13}\cdot CHBr\cdot CH_2Br$ mit Silberacetat in siedendem Eisessig um und verseift das erhaltene Diacetat mit alkoholischer Kalilauge (KRAFFT, GROSJEAN, *B.* 23, 2354). — Scheidet sich aus Alkohol in Krystallen vom Schmelzp. 72—73°, aus Ligroin in Krystallen vom Schmelzp. 75—76° aus. Die aus Ligroin gewonnenen Krystalle ändern bei nochmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin nicht ihren Schmelzpunkt. Die geschmolzene und wiedererstarrte Masse verflüssigt sich dagegen bei 72—73°; den gleichen Schmelzpunkt zeigen die Krystalle, welche man erhält, wenn man die aus Ligroin gewonnenen Krystalle aus Alkohol umlöst. Kp_{15}: 210—211°; Kp_{15}: 220—221°.

2. *Hexadecandiol-(8.9)* $C_{16}H_{34}O_2 = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_6\cdot CH_3$ (vielleicht Gemisch von Stereoisomeren). *B.* Beim Erhitzen von Caprylsäuremethylester mit Natrium in Gegenwart von absolutem Alkohol, neben Octanol-(1) (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* 136, 1677; *Bl.* [3] 31, 670). — Flüssig. Erstarrt beim Abkühlen. Kp_{10}: gegen 200°.

3. ***2.6.7.11-Tetramethyl-dodecandiol-(6.7)*** $C_{16}H_{34}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C(CH_3)(OH) \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CH_3)_2$. *B.* In geringer Menge bei der Reduktion von $(CH_3)_2CH \cdot [CH_2]_3 \cdot CO \cdot CH_3$ mit Natrium in wäßr. Äther, neben $(CH_3)_2CH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ (CLARKE, *Am. Soc.* 31, 111). — Flüssig. Kp_{765}: 293—295°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol. — Geht bei der Einw. von gasförmiger Jodwasserstoffsäure in 7-Jod-2.6.7.11-tetramethyl-dodecanol-(6) über.

15. 2.5.11-Trimethyl-8-methobutyl-dodecandiol-(5.8) $C_{20}H_{42}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Lävulinsäureäthylester und Isoamylmagnesiumbromid (GRIGNARD, *C. r.* 135, 629; *A. ch.* [7] 27, 561). — Sehr zähe Flüssigkeit. Kp_{15}: 205—208°.

16. 10.11-Dimethyl-eikosandiol-(10.11), *α.α'*-Dimethyl-*α.α'*-di-n-nonyl-äthylenglykol $C_{22}H_{46}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C(CH_3)(OH) \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$. *B.* Neben Methyl-n-nonyl-carbinol durch Reduktion von Methyl-n-nonyl-keton mit Natrium in wäßrig-ätherischer Lösung (HOUBEN, *B.* 35, 3591). — Ist bei gewöhnlicher Temperatur fest. Kp_{16}: 215°.

17. Alkohol $C_{25}H_{52}O_2 = C_{23}H_{46}(CH_2 \cdot OH)_2$ aus Carnaubawachs. *V.* An Säuren gebunden im Carnaubawachs (STÜRCKE, *A.* 223, 299; vgl. STORY-MASKELYNE, *J.* 1869, 784). — Krystallpulver. F: 103,5—103,8°. Ziemlich schwer löslich in siedendem Ligroin, leichter in Benzol und Äther. Liefert beim Erhitzen mit Natronkalk die Säure $C_{25}H_{48}O_4$.

18. Coccerylalkohol $C_{30}H_{62}O_2 = C_{30}H_{60}(OH)_2$. *V.* und *Darst.* Findet sich, an Coccerinsäure $C_{31}H_{62}O_3$ gebunden im Wachs, das die Silbercochenille in Form eines weißen, glänzenden Überzugs bedeckt. Man kocht Cochenille zweimal mit Benzol aus; beim Erkalten krystallisiert Coccerylsäure-Coccerylester aus, den man wiederholt aus Benzol oder Eisessig umkrystallisiert. Derselbe wird mit der konz. alkoholischen Lösung von 7 Tln. KOH 5—6 Stunden lang gekocht, die Lösung mit Wasser versetzt und der Alkohol verdunstet. Den Rückstand behandelt man mit HCl, löst den gewaschenen Niederschlag in kochendem Alkohol und fällt mit $CaCl_2$. Man filtriert und kocht den Niederschlag mit Alkohol, wobei nur Coccerylalkohol in Lösung geht (LIEBERMANN, *B.* 18, 1978). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 101—104° (L.). — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig eine bei 59—60° schmelzende Säure $C_{15}H_{30}O_2$ (L., BERGAMI, *B.* 20, 962).

2. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n}O_2$.

1. Alkohole $C_4H_8O_2$.

1. ***Buten-(1)-diol-(3.4), Erythrol*** $C_4H_8O_2 = CH_2{:}CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Das Monoformiat entsteht bei der Destillation von natürlichem Erythrit $C_4H_6(OH)_4$ mit 2,5 Tln. konzentrierter Ameisensäure; man verseift es durch Baryt (HENNINGER, *A. ch.* [6] 7, 213). — Flüssig. Kp: 196,5° (i. D.). Spez. Gew.: 1,06165 bei 0°, 1,04653 bei 20°.

2. ***Buten-(2)-diol-(1.4)*** $C_4H_8O_2 = HO \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH \cdot CH_2 \cdot OH$.

2.3-Dibrom-buten-(2)-diol-(1.4) $C_4H_6O_2Br_2 = HO \cdot CH_2 \cdot CBr{:}CBr \cdot CH_2 \cdot OH$.

Dimethyläther, 1.4-Dimethoxy-butin-(2)-dibromid $C_6H_{10}O_2Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CBr{:}CBr \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus der Verbindung $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C{:}C \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$ und 1 Mol.-Gew. Brom in Gegenwart von Wasser (GAUTHIER, *A. ch.* [8] 16, 338). — Flüssig. Kp_{16}: 120°. Färbt sich beim Aufbewahren gelb.

3. ***Buten-(2)-diol-(2.3), „Dimethyl-acetylenglykol"***, $C_4H_8O_2 = CH_3 \cdot C(OH){:}C(OH) \cdot CH_3$, ist die desmotrope Form des Acetoins (Methyl-acetyl-carbinols) $CH_3 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ (Syst. No. 113).

2. Hexen-(3)-diol-(2.5) $C_6H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH{:}CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3$.

3.4-Dibrom-hexen-(3)-diole-(2.5) $C_6H_{10}O_2Br = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CBr{:}CBr \cdot CH(OH) \cdot CH_3$.

a) Dibromid des festen Hexin-(3)-diols-(2.5) $C_6H_{10}O_2Br_2 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CBr:CBr\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Neben seinem Diastereoisomeren vom Schmelzp. 119—120° (s. u. sub b) aus dem Gemisch der beiden diastereoisomeren Hexin-(3)-diole-(2.5) (S. 500—501) durch die berechnete Menge Brom in Chloroform-Lösung (DUPONT, *C. r.* 149, 1382; vgl. JOZITSCH, *Bl.* [3] 32, 552). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 214—215° unter teilweiser Sublimation. Unlöslich in Chloroform und Wasser, schwer löslich in Alkohol. — Liefert bei der Einw. von Zinkstaub und Alkohol das feste Hexin-(3)-diol-(2.5).

b) Dibromid des flüssigen Hexin-(3)-diols-(2.5) $C_6H_{10}O_2Br_2 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CBr:CBr\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* S. o. sub a bei dem Diastereoisomeren vom Schmelzp. 214—215°. — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 119—120°. Ziemlich löslich in Chloroform, noch leichter in Wasser und Alkohol (DUPONT, *C. r.* 149, 1382). — Liefert bei der Einw. von Zinkstaub und Alkohol das flüssige Hexin-(3)-diol-(2.5).

3. Alkohole $C_8H_{16}O_2$.

1. ***Octendiol*** von ungewisser Konstitution, ***Conylenglykol*** $C_8H_{16}O_2 = C_8H_{14}(OH)_2$. *B.* Man stellt aus Conylenbromid $C_8H_{14}Br_2$ durch Erhitzen mit Silberacetat in Eisessig das Diacetat $C_8H_{14}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ dar und verseift dieses durch Erhitzen mit festem Kali (WERTHEIM, *A.* 130. 298). — Ölige Flüssigkeit.

2. ***2.2-Dimethyl-hexen-(4)-diol-(1.3) oder 2-Methyl-4-methylol-hexen-(4)-ol-(3)*** $C_8H_{16}O_2 = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot OH$ oder $CH_3\cdot CH:C(CH_2\cdot OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)_2$; vgl. LIEBEN, *M.* 22, 312. *B.* Durch Reduktion des Crotonisobutyraldols $CH_3\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CHO$ oder $CH_3\cdot CH:C(CHO)\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)_2$ in wäßr. Alkohol mittels Aluminiumamalgams (PLATTENSTEINER, *M.* 22, 17). Durch Kondensation von Isobutyraldehyd und Crotonaldehyd mittels alkoholischer Kalilauge (P.). — Gelbes Öl. Kp_{17}: 126—138°.

3. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_2$.

1. Butin-(2)-diol-(1.4) $C_4H_6O_2 = HO\cdot CH_2\cdot C:C\cdot CH_2\cdot OH$.

Dimethyläther, 1.4-Dimethoxy-butin-(2), Bis-[methoxymethyl]-acetylen $C_6H_{10}O_2 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot C:C\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Äther $CH_3\cdot O\cdot CH_2Cl$ und der Mg-Verbindung des Acetylens $BrMg\cdot C:C\cdot MgBr$ (GAUTHIER, *A. ch.* [8] 16, 336). — Flüssig. Kp_{760}: 158°. D_4^{0}: 0,9575. Kaum löslich in Wasser. n_D^{0}: 1,437. — Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 170° zu $\alpha.\delta$-Dimethoxy-butan reduziert (G., *A. ch.* [8] 16, 347). Bei der Einw. von Brom entsteht je nach der angewandten Menge ein Dibromid oder ein Tetrabromid. Bildet beim Erhitzen mit Natriumalkoholaten Verbindungen $CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot C(O\cdot R):CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$ (G., *A. ch.* [8] 16, 352).

Diäthyläther $C_8H_{14}O_2 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot C:C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Äther $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2Cl$ und der Mg-Verbindung des Acetylens $BrMg\cdot C:C\cdot MgBr$ (G., *A. ch.* [8] 16, 339). — Kp_{730}: 179—180°. D_4^{0}: 0,9156. n_D^{0}: 1,435. — Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 185° zu $\alpha.\delta$-Diäthoxybutan reduziert (G., *A. ch.* [8] 16, 351). Bildet beim Erhitzen mit Natriumäthylat die Verbindung $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot C(O\cdot C_2H_5):CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$ (G., *A. ch.* [8] 16, 355).

Dipropyläther $C_{10}H_{18}O_2 = C_3H_7\cdot O\cdot CH_2\cdot C:C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_3H_7$. *B.* Aus dem Äther $C_3H_7\cdot O\cdot CH_2Cl$ und der Mg-Verbindung des Acetylens $BrMg\cdot C:C\cdot MgBr$ (G., *A. ch.* [8] 16, 340). — Kp_{20}: 150°. D_4^{0}: 0,8916. n_D^{0}: 1,434.

Diisobutyläther $C_{12}H_{22}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot C:C\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Äther $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2Cl$ und der Mg-Verbindung des Acetylens $BrMg\cdot C:C\cdot MgBr$ (G., *A. ch.* [8] 16, 340). — Kp_{20}: 159—160°. D_4^{0}: 0,8739. n_D^{0}: 1,433.

Diisoamyläther $C_{14}H_{26}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot C:C\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Äther $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2Cl$ und der Mg-Verbindung des Acetylens $BrMg\cdot C:C\cdot MgBr$ (G., *A. ch.* [8] 16. 341). — Kp_{18}: 190—192°. D_4^{0}: 0,8834. n_D^{0}: 1,445.

2. Alkohole $C_6H_{10}O_2$.

1. ***Hexin-(3)-diole-(2.5)*** $C_6H_{10}O_2 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot C:C\cdot CH(OH)\cdot CH_3$.

a) ***Festes Hexin-(3)-diol-(2.5)*** $C_6H_{10}O_2 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot C:C\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetylendimagnesiumbromid $BrMg\cdot C:C\cdot MgBr$ und Acetaldehyd (JOZITSCH, *Bl.* [3] 32,

552), neben einem Diastereoisomeren (DUPONT, *C. r.* 149, 1381). Man läßt auf das Gemisch der Isomeren die berechnete Menge Brom in Chloroform einwirken und erhält so 2 krystallisierte diastereoisomere Dibromide vom Schmelzpunkt 214—215° und 119—120°; durch Erhitzen mit Zinkstaub in Alkohol entsteht aus dem Dibromid vom Schmelzpunkt 214—215° das feste Hexin-(3)-diol-(2.5), aus dem Dibromid vom Schmelzpunkt 119—120° das flüssige Hexin-(3)-diol-(2.5) (D.). — Krystalle. F: 69—70°. Kp_{15}: 122°. D^{13}: 1,0205 (flüssig). n_D^{13}: 1,4698 (flüssig) (DUPONT, *C. r.* 149, 1382). — Wird durch $KMnO_4$ zu Milchsäure oxydiert. Liefert mit Brom das Dibromid vom Schmelzpunkt 214—215°.

b) ***Flüssiges Hexin-(3)-diol-(2.5)*** $C_6H_{10}O_2 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot C\vdots C\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* S. o. bei festem Hexin-(3)-diol-(2.5). — Zähe Flüssigkeit. Kp_{15}: 121°. D^{13}: 1,023. n_D^{13}: 1,4733 (DUPONT, *C. r,* 149, 1382). — Wird durch 1%ige $KMnO_4$-Lösung zu Milchsäure oxydiert. — Liefert mit Brom das Dibromid vom Schmelzpunkt 119—120°.

2.5-Dimethoxy-hexin-(3) $C_8H_{14}O_2 = CH_3\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot C\vdots C\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_3$. (Unbestimmt, ob vom festen oder vom flüssigen Hexin-(3)-diol-(2.5) abzuleiten.) *B.* Aus dem Äther $CH_3\cdot O\cdot CHCl\cdot CH_3$ und der Mg-Verbindung des Acetylens $BrMg\cdot C\vdots C\cdot MgBr$ (GAUTHIER, *A. ch.* [8] 16, 342). — Kp_{760}: 160°. D_4^{19}: 0,8995. n_D^{19}: 1,428. — Bildet beim Erhitzen mit Natriumäthylat die Verbindung $CH_3\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot C(O\cdot C_2H_5)\colon CH\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_3$ (G., *A. ch.* [8] 16, 355).

2.5-Diäthoxy-hexin-(3) $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot C\vdots C\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_3$. (Unbestimmt, ob vom festen oder vom flüssigen Hexin-(3)-diol-(2.5) abzuleiten.) *B.* Aus dem Äther $C_2H_5\cdot O\cdot CHCl\cdot CH_3$ und der Mg-Verbindung des Acetylens $BrMg\cdot C\vdots C\cdot MgBr$ (G., *A. ch.* [8] 16, 343). — Kp_{760}: 178—180°. D_4^{19}: 0,8944. n_D^{19}: 1,435.

1.1.1.6.6.6-Hexachlor-hexin-(3)-diol-(2.5) $C_6H_4O_2Cl_6 = Cl_3C\cdot CH(OH)\cdot C\vdots C\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$[1]). *B.* Aus Chloral und Acetylendimagnesiumbromid $BrMg\cdot C\vdots C\cdot MgBr$ (JOZITSCH, *Bl.* [3] 30, 211). — Krystalle. F: 132—134°.

2. ***Hexadien-(1.5)-diol-(3.4), α.α'-Divinyl-äthylenglykol, Divinylglykol*** $C_6H_{10}O_2 = CH_2\colon CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH\colon CH_2$. *B.* In eine Lösung von 200 g Acrolein in 800 g eiskaltem Wasser bringt man 250 g Zinkstreifen (die vorher in eine 2%ige Kupfervitriollösung getaucht waren), gießt bei beständigem Kühlen 350 g Essigsäure hinzu und läßt dann 12 Stunden stehen; die filtrierte Lösung wird wiederholt mit Äther ausgeschüttelt (GRINER, *A. ch.* [6] 26, 369).. — Bleibt bei —60° flüssig. Kp: 197—198°; Kp_{15}: 101—102°. Spez. Gew.: 1,0169 bei 0°. Mischbar mit Wasser, Alkohol, Äther und $CHCl_3$. Liefert mit Brom zwei isomere Tetrabromide $C_6H_{10}O_2Br_4$.

Hexadien-(1.5)-diol-(3.4)-diäthyläther $C_{10}H_{18}O_2 = CH_2\colon CH\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH\colon CH_2$. *B.* Aus 3.4-Dibrom-hexadien-(1.5) $[CH_2\colon CH\cdot CHBr-]_2$ und überschüssigem konzentriertem alkoholischem Kali (GRINER, *A. ch.* [6] 26, 389). — Flüssig. Kp: 224° bis 226°; Kp_{30}: 111—113°. Spez. Gew.: 0,911 bei 0°.

3. Alkohole $C_8H_{14}O_2$.

1. ***Octadien-(2.6)-diol-(4.5), α.α'-Dipropenyl-äthylenglykol*** $C_8H_{14}O_2 = CH_3\cdot CH\colon CH\cdot [CH(OH)]_2CH\colon CH\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion des Crotonaldehyds mit dem Zinkkupferpaar (CHARON, *A. ch.* [7] 17, 266). — Flüssig. Kp_9: 120—122°. Kp: 230° (unter Zersetzung). D^0: 0,9833.

2. ***4-Methylol-heptadien-(1.6)-ol-(4)*** $C_8H_{14}O_2 = (CH_2\colon CH\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot OH$.

Monoäthyläther, [Äthoxymethyl]-diallyl-carbinol $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_2\colon CH\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthoxyessigsäureäthylester und Allylmagnesiumbromid (BÉHAL, SOMMELET, *C. r.* 138, 91). — Kp_{25}: 101—102°.

3. ***2.5-Dimethyl-hexin-(3)-diol-(2.5)*** $C_8H_{14}O_2 = (CH_3)_2C(OH)\cdot C\vdots C\cdot C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Aus Aceton und $BrMg\cdot C\vdots C\cdot MgBr$ (JOZITSCH, *Bl.* [3] 30, 210). — Krystallinisch. F: 94° bis 96°. Kp_{760}: 206°.

4. 2.7-Dimethyl-octin-(4)-diol-(3.6) $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot C\vdots C\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)_2$.

B. Aus Isobutyraldehyd und $BrMg\cdot C\vdots C\cdot MgBr$ (JOZITSCH, *Bl.* [3] 30, 211). — F: 67—69°.

---

[1]) Nach dem für die 4. Auflage geltenden Literatur-Schlußtermin (1. 1. 1910) von DUPONT (*C. r.* 150, 1121 [1910]) als Gemisch von zwei Diastereoisomeren erkannt.

5. Alkohole $C_{12}H_{22}O_2$.

1. ***4.7-Dimethyl-decadien-(3.7)-diol-(5.6)*** (?) $C_{12}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3):CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (?). *B.* Durch Kondensation von Methyläthylacrolein unter der Einw. von alkoh. Kali (v. LENZ, *M.* **24**, 157). — Pfefferminzartig riechende Krystalle (aus Petroläther). F: 89,5°. Kp_{11}: 165—170°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther. — Addiert 4 Atome Brom. Spaltet bei vierstündigem Erhitzen mit H_2SO_4 im Rohr 1 Mol. H_2O ab und geht hierbei in eine Verbindung $C_{12}H_{20}O$ über. Liefert ein Diacetat.

Verbindung $C_{12}H_{20}O$. *B.* Durch vierstündiges Erhitzen des Glykols $C_{12}H_{22}O_2$ (s. o.) mit der 10-fachen Menge 12%iger Schwefelsäure im Rohr auf 120° (v. LENZ, *M.* **24**, 165). — Gelbliche Flüssigkeit von campherartigem Geruch. Kp_{20}: 115—117°.

2. ***5.6-Dimethyl-decadien-(1.9)-diol-(5.6), α.α'-Dimethyl-α.α'-diallylomethyl-äthylenglykol*** $C_{12}H_{22}O_2 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Entsteht neben Methyl-allylomethyl-carbinol beim Behandeln von Allylaceton mit Natriumamalgam (KABLUKOW, Ж. **19**, 513). — Flüssig. Kp: 264,5—266,5° (korr.) bei 760 mm, 180—182° bei 74 mm. Spez. Gew.: 0,9632 bei 0°, 0,9452 bei 24°. — Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Allylaceton oxydiert.

4. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2$.

1. Hexadiin-(2.4)-diol-(1.6) $C_6H_6O_2 = HO \cdot CH_2 \cdot C{:}C \cdot C{:}C \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Man oxydiert die aus Propargylalkohol und ammoniakalischem Kupferchlorür entstehende Kupferverbindung mit Ferricyankalium (LESPIEAU, *A. ch.* [7] **11**, 281). — F: 111—112°. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Eisessig.

Dimethyläther $C_8H_{10}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C{:}C \cdot C{:}C \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation der Kupferverbindung des Methyl-propargyl-äthers mit Ferricyankalium (LESPIEAU, *A. ch.* [7] **11**, 284). — Farblose Flüssigkeit. F: —9°. Kp_{12-13}: 104,5—105,5°. D^0: 0,9960. n_D: 1,494.

2. 2.6.11.15-Tetramethyl-hexadecatetren-(2.6.10.14)-diol-(8.9), Citralglykol $C_{20}H_{34}O_2 = [(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot CH(OH)]_2$. *B.* Durch Reduktion von Citral mit Zink in essigsauer-alkoholischer Lösung (VERLEY, *Bl.* [3] **21**, 412). — Kp_{25}: 203—205°.

C. Trioxy-Verbindungen

(Dreiwertige Alkohole).

1. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n+2}O_3$

(Alkantriole).

1. Propantriol-(1.2.3), α.β.γ-Trioxy-propan, Glycerin $C_3H_8O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$.

Geschichtliches.

Glycerin wurde 1779 von SCHEELE (*Crells chem. Journ.* **4**, 190) bei der Bereitung von Bleipflaster aus Olivenöl entdeckt und später (*Crells chem. Ann.* [1784] **1**, 99) aus Mandelöl, Schweinefett, Butter usw. isoliert. CHEVREUL (*Recherches sur les corps gras*) erkannte es als Stammsubstanz der natürlichen Fette, PELOUZE (*A.* **20**, 46; *C. r.* **21**, 718) stellte seine Zusammensetzung fest, BERTHELOT (*A. ch.* [3] **41**, 306) und WURTZ (*A. ch.* [3] **43**, 492; *A.* **102**, 339) trugen namentlich zur Aufklärung seiner Konstitution bei.

Vorkommen, Bildung, Darstellung.

V. An aliphatische Säuren gebundenes Glycerin bildet den gemeinsamen Bestandteil aller Fette und fetten Öle. — Geringe Mengen Glycerin finden sich im Blut als normaler Bestandteil (NICLOUX, *C. r.* **136**, 764, 1576; *Bl.* [3] **29**, 283; **31**, 653; vgl. MOUNEYRAT, *Bl.* [3] **31**, 409; TANGL, WEISER, *C.* **1906** II, 1685). Spuren finden sich im unvergorenen Trauben-

saft (GAUTHIER, HALPHEN, *C. r.* 136, 1377). Infolge der Bildung von Glycerin bei der alkoholischen Gärung (s. u.) ist Glycerin ein Bestandteil von alkoholischen Getränken; das Verhältnis von Alkohol zu Glycerin schwankt in den Bieren zwischen 100 : 3 bis 5,5, in den Weinen zwischen 100 : 4 bis 14 (vgl. KÖNIG, Die menschlichen Nahrungs- und Genußmittel, 4. Aufl. Bd. II [Berlin 1904], S. 1227, 1279, 1287).

B. Aus Glycerintrichlorhydrin $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$ durch Erhitzen mit Wasser [letzte Stufe einer totalen Synthese des Glycerins] (FRIEDEL, SILVA, *Bl.* [2] 20, 98). Glycerintribromhydrin setzt sich mit Silberacetat um in Bromsilber und Glycerin-triacetat $C_3H_5(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$; letzteres wird von Baryt in Bariumacetat und Glycerin zerlegt (WURTZ, *A.* 102, 339). Bei der Reduktion von symmetrischem Dioxyaceton mittels Natriumamalgams in Gegenwart von Aluminiumsulfat [letzte Stufe einer vom Formaldehyd ausgehenden Synthese] (PILOTY, *B.* 30, 3167). Bei der Oxydation von Allylalkohol durch $KMnO_4$ (WAGNER, *B.* 21, 3351). Durch Einw. von salpetriger Säure auf 3-Amino-propandiol-(1.2) (CHIARI, *M.* 19, 578). — Etwas Glycerin bildet sich stets bei der Vergärung von Zucker durch Hefe, und zwar sowohl bei Anwendung von lebender Hefe (PASTEUR, *A.* 106, 338; EFFRONT, *C. r.* 119, 92; SEIFERT, REISCH, *C.* 1904 II, 1330; REISCH, *C.* 1907 II, 260) als auch bei Anwendung von Hefepreßsaft (BUCHNER, RAPP, *B.* 34, 1526; BUCHNER, MEISENHEIMER, *B.* 39, 3203). Wie v. UDRÁNSZKY (*H.* 13, 548, 551) angibt, bilden sich geringe Mengen Glycerin auch aus der Substanz der Hefe selbst, ohne daß dieser zu ihrer Ernährung Zucker zur Verfügung gestellt wird; das Glycerin bildet sich hier ohne gleichzeitige Bildung von Kohlensäure, ist also auch nicht als Prod. einer alkoholischen Gärung anzusehen; die so entstehende Glycerinmenge ist indessen nur ein kleiner Bruchteil desjenigen Glycerins, welches mit Hilfe derselben Menge Hefe bei der Vergärung von Zucker erhalten werden kann.

Darst. Im großen gewinnt man Glycerin durch Verseifung von Fetten und Ölen. Die Verseifung erfolgt bei der Kerzenfabrikation durch Erhitzen mit Wasser und etwas Kalk unter Druck oder durch Einw. von konz. Schwefelsäure nicht oberhalb 120°, bei der Seifenfabrikation durch Kochen mit Natronlauge bezw. Kalilauge, auch durch Kochen mit Wasser unter Zusatz des „TWITCHELLschen Reagens" (bereitet durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf ein Gemisch von Handels-Ölsäure mit Naphthalin) oder durch enzymatische Spaltung unter Verwendung von Ricinussamen (vgl. MEYER-JACOBSON, Lehrb. d. org. Chem. 2. Aufl. Bd. I, Abt. 2, S. 137—140, 160—165). Aus den glycerinhaltigen Laugen gewinnt man nach geeigneter Vorbehandlung das Glycerin durch Destillation mit überhitztem Dampf oder im Vakuum. Apparate hierfür vgl. in OSTS „Lehrbuch der chemischen Technologie" (8. Aufl. [Leipzig 1914]), S. 415, und in HERZOGS „Chemische Technologie der organischen Verbindungen" [Heidelberg 1912], S. 84.

Die Technik des Glycerins ist monographisch in B. LACHS „Gewinnung und Verarbeitung des Glycerins" [Halle 1907] behandelt. Ausführliche Schilderung s. ferner in dem „Handbuch der Chemie und Technologie der Öle und Fette" von UBBELOHDE und F. GOLDSCHMIDT, Bd. III [Leipzig 1910].

Physikalische Eigenschaften des Glycerins.

Glycerin ist eine sirupöse, süß schmeckende, geruchlose Flüssigkeit. Es erscheint farblos, zeigt aber in dicken Schichten bei durchfallendem Licht blaue Farbe (SPRING, *C.* 1908 I, 1041; *R.* 27, 117). Auf 150° erhitztes Glycerin brennt mit ruhiger, blauer, nicht leuchtender Flamme (GODEFFROY, *B.* 7, 1566; vgl. SCHERING, *J.* 1875, 1152). Glycerin erstarrt langsam in der Kälte und bildet sehr zerfließliche, rhombische Krystalle (v. LANG, *J.* 1874, 338). Erstarrungspunkt: 17° (HENNINGER, *B.* 8, 643). F: 20° (NITSCHE, *J.* 1873, 323). — Destilliert in reinem Zustande unzersetzt. $Kp_{760,7}$: 290° (korr.) (MENDELEJEW, *A.* 114, 167). Kp_{50}: 210°; $Kp_{12,5}$: 179,5° (BOLAS, *Z.* 1871, 218). Kp_{12}: 162—163° (SCHEY, *R.* 18, 181). $Kp_{0,055}$: 115° bis 116° (Steighöhe der Dämpfe 175 mm) (E. ERDMANN, *B.* 36, 3461; vgl. KRAFFT, *J. pr.* [2] 80, 260). Glycerin verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. — $D^{15,7}$: 1,2594 (GLADSTONE, *Soc.* 59, 293). D_4^{20}: 1,2604 (SCHEY, *R.* 18, 181). D^{25}: 1,2474 (GETMAN, *Am. Soc.* 30, 1078). $D_{4}^{22,5}$: 1,2343 (THÖRNER, *C.* 1908 I, 2002).

Ist das Vol. des Glycerins bei 0° = 10000, so beträgt dasselbe bei:

10°	10045	100°	10530	200°	11245
30°	10140	120°	10655	220°	11415
50°	10240	140°	10790	240°	11585
70°	10350	160°	10930	260°	11755
90°	10470	180°	11080	280°	11925

(GERLACH, *Fr.* 24, 111).

n_D^{20}: 1,47289 (SCHEY, *R.* 18, 181). n_α^{20}: 1,47063; n_β^{20}: 1,47845; n_γ^{20}: 1,48281 (LANDOLT, *Ann. d. Physik* 122, 558). Molekularrefraktion und -dispersion: GLADSTONE, *Soc.* 59, 295. Absorptionsspektrum: SPRING, *R.* 16, 1. Absorption im äußersten Ultraviolett: PFLÜGER, *C.* 1904 I, 1318.

Verhalten zu Lösungsmitteln und Verhalten als Lösungsmittel s. u.

Dampftension bei 118,5°: 0,24 mm, bei 161,3°: 6,53 mm, bei 183,3°: 20,46 mm, bei 201,3°: 45,61 mm, bei 220,3°: 100,81 mm, bei 241,8°: 201,23 mm, bei 260,4°: 385,33 mm (RICHARDSON, *Soc.* 49, 764). — Oberflächenspannung: TRAUBE, *B.* 42, 2186. Viscosität: GETMAN, *Am. Soc.* 30, 1078. — Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 396,8 Cal., bei konstantem Druck: 397,1 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 42, 377). Wärmeleitfähigkeit: LEES, *C.* 1905 I, 652. — Magnetisierungskoeffizient: MESLIN, *C. r.* 140, 237. Dielektrizitätskonstante: DEWAR, FLEMING, *C.* 1898 I, 546; DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 309; MERCZYNG, *C. r.* 149, 981. Elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 309; O. v. BAEYER, *Ann. d. Physik* [4] 17, 51. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *C. r.* 132, 823; *A. ch.* [8] 8, 313; 9, 133, 137.

Glycerin in Mischung und als Lösungsmittel.

Glycerin ist hygroskopisch und mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar. Hydratbildung in wäßr. Lösung: JONES, GETMAN, *Am.* 32, 320. Dichte von Glycerin-Wasser-Gemischen: NICOL, *J.* 1887, 169; HERZ, KNOCH, *Z. a. Ch.* 45, 269. Ausdehnung von Glycerin-Wasser-Gemischen: EMO, *Ann. d. Physik*, Beiblätter 6 [1882], 349; GERLACH, *J.* 1885, 2090; *Fr.* 24, 112. Dichte, Siedepunkt und Dampftension von Glycerin-Wasser-Gemischen: GERLACH, *Fr.* 24, 110. Über Dichte und Brechungsindex von Glycerin-Wasser-Gemischen s. außer den nachstehend abgedruckten Tabellen noch: STROHMER, *M.* 5, 61; GETMAN, WILSON, *Am.* 40, 479.

Spez. Gew. (bei 12—14°) und Brechungsindices (bei 12,5—12,8°) des wäßrigen Glycerins (LENZ, *Fr.* 19, 302).

Wasserfreies Glycerin %	Spez. Gew.	Brechungsindex	Wasserfreies Glycerin %	Spez. Gew.	Brechungsindex	Wasserfreies Glycerin %	Spez. Gew.	Brechungsindex
100	1,2691	1,4758	65	1,1733	1,4231	30	1,0771	1,3719
95	1,2557	1,4686	60	1,1582	1,4140	25	1,0635	1,3652
90	1,2425	1,4613	55	1,1455	1,4079	20	1,0498	1,3595
85	1,2292	1,4540	50	1,1320	1,4007	15	1,0374	1.3520
80	1,2159	1,4467	45	1,1183	1,3935	10	1,0245	1,3454
75	1,2016	1,4395	40	1,1045	1,3860	5	1,0123	1,3392
70	1,1889	1,4321	35	1,0907	1,3785	1	1,0025	1,3342

Spez. Gew. (bei 15°, 20° und 25°) und Brechungsindex (bei 17,5°) des wäßrigen Glycerins (HENKEL, ROTH, *Z. Ang.* 18, 1936).

%	D_4^{15}	D_4^{20}	D_4^{25}	$n_D^{17,5}$:
0	0,99913	0,99823	0,99703	1,33320
2	1,00398	1,00295	1,00172	1,33557
4	1,00877	1,00770	1,00642	1,33797
6	1,01359	1,01248	1,01115	1,34039
8	1,01851	1,01731	1,01591	1,34283
10	1,02344	1,02217	1,02073	1,34527
12	1,02841	1,02752	1,02559	1,34774
14	1,03341	1,03201	1,03047	1,35024
16	1,03844	1,03698	1,03540	1,35275
18	1,04351	1,04199	1,04037	1,35527
20	1,04861	1,04714	1,04638	1,35780

Dichte und spezifische Wärme von Glycerin-Wasser-Gemischen: EMO, *Ann. d. Physik*, Beiblätter 6 [1882], 662. Zähigkeit von Glycerin-Wasser-Gemischen: GRAHAM, *A.* 123, 107. Diffusionskoeffizienten von Glycerin-Wasser-Gemischen: HEIMBRODT, *Ann. d. Physik* [4] 13, 1028. Elektrisches Leitvermögen von Glycerin-Wasser-Gemischen: HENKEL, ROTH, *Z. Ang.* 18, 1941. — Mit Alkohol ist Glycerin in jedem Verhältnis mischbar. In trockenem, alkoholfreiem kaltem Essigäther löst es sich zu etwa 9% (TRILLAT, *Bl.* [3] 29, 281). In Äther und Chloroform ist es unlöslich.

Löslichkeit verschiedener Verbindungen in Glycerin: ASSELIN, *J.* 1873, 1063; KLEVER, *Bl.* [2] 18, 372; HERZ, KNOCH, *Z. a. Ch.* 45, 266. Dichte und Zähigkeit der Lösungen von KI in Glycerin: GETMAN, *Am. Soc.* 30, 1078. Brechungsvermögen der Lösungen von Elektrolyten in Glycerin: CHÉNEVEAU, *C. r.* 139, 1520; *A. ch.* [8] 12, 320.

Einfluß von Glycerin auf die Leitfähigkeit und Fluidität wäßriger, methylalkoholischer und äthylalkoholischer Lösungen von Elektrolyten: SCHMIDT, JONES, *Am.* 42, 37.

Chemisches und biochemisches Verhalten des Glycerins.

Glycerin gibt beim 7—8-stdg. Erhitzen auf 290—295° „Diglycerin" $O(C_3H_7O_2)_2$ bzw. Polyglycerine (WILL, *C.* 1906 II, 1000; vgl. CLAESSEN, D. R. P. 181754, 198768; *C.* 1907 II, 199; 1908 II, 120). Liefert beim Erhitzen mit gefällter, unterhalb Rotglut entwässerter Tonerde auf 100° Acrolein, Wasser und Polyglycerine (SENDERENS, *C. r.* 146, 1213; *Bl.* [4] 3, 828). Beim Erhitzen auf 450° in einer mit Bimsstein gefüllten Röhre entstehen Acetol, Acrolein, Formaldehyd, Acetaldehyd, Formaldehydglycerin, Acetaldehydglycerin und α-Acroleinglycerin sowie andere Zersetzungsprodukte. Die gleichen Produkte entstehen auch beim Leiten von Glycerin über Zinkstaub bei 300—320° (NEF, *A.* 335, 209). Beim Überleiten von Glycerindampf über eine glühende Platinspirale entstehen Acrolein, Glyoxal und Formaldehyd (TRILLAT, *Bl.* [3] 29, 42).

Zersetzung durch elektrische Schwingungen: v. HEMPTINNE, *Ph. Ch.* 25, 296.

Bei der Belichtung von Glycerin in Gegenwart von Uranylsalz wird hauptsächlich Glycerinaldehyd gebildet (NEUBERG, *Bio. Z.* 13, 316).

Bei der Einw. von Ozon auf wäßr. Glycerinlösung entsteht „Glycerose" [Dioxyaceton bzw. Glycerinaldehyd bzw. Gemisch beider] (HARRIES, *B.* 36, 1936; vgl. OTTO, *A. ch.* [7] 13, 133). Bei Gegenwart freien Alkalis wird Glycerin durch Ozon zu CO_2, Ameisensäure und Propionsäure oxydiert (GORUP-BESANEZ, *A.* 125, 211). Bei der Elektrolyse von Glycerin in wäßr. Lösung entstehen Glycerose, Formaldehyd und Säuren (NEUBERG, *Bio. Z.* 17, 273, 286). Als Produkte der elektrolytischen Oxydation von Glycerin in schwefelsaurer Lösung unter Benutzung von Platinelektroden wurden beobachtet von RENARD (*A. ch.* [5] 17, 303): Glycerinsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Polyoxymethylen $(CH_2O)_n$, ein Zucker $C_6H_{12}O_6$ (s. Syst. No. 146) und bei lange fortgesetzter Elektrolyse Oxalsäure, Kohlenoxyd und Kohlensäure; von BARTOLI, PAPASOGLI (*G.* 13, 287): Acrolein, Ameisensäure, Glycerinsäure, Polyoxymethylen und eine glykoseartige Verbindung. Bei der elektrolytischen Oxydation in schwefelsaurer Lösung an einer Bleianode entsteht außer Formaldehyd und Säuren eine Pentose (LÖB, PULVERMACHER, *Bio. Z.* 17, 343, *Z. El. Ch.* 16, 5). — Durch Oxydation mit H_2O_2 bei Gegenwart einer Spur Ferrosulfat entsteht hauptsächlich Glycerinaldehyd (FENTON, JACKSON, *Chem. N.* 78, 187; *Soc.* 75, 4). Oxydation durch H_2O_2 in Gegenwart von Chinhydron-Eisen: DE STOECKLIN, VULQUIN, *C. r.* 148, 1405. — Chlor, in wäßr. Glycerin geleitet, bildet Glycerinsäure und ein in Äther lösliches chlorhaltiges Produkt (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 155, 131). Bei anhaltendem Einleiten von Chlor in jodhaltiges Glycerin entstehen Trichlormilchsäure, Glycerin-chlorhydrin, Glycerin-dichlorhydrin, Hexachloraceton, Oxalsäure u. a. (ZAHARIA, *Buletinul* 4, 133; *C.* 1898 I, 100). Glycerin wird durch Natriumhypochlorit bei Gegenwart von geringen Mengen einer Kobaltlösung in Glycerose übergeführt (TARUGI, *G.* 36 I, 342). Erhitzt man Glycerin mit Brom und Wasser auf 100°, so entsteht Glycerinsäure neben CO_2 und Bromoform; bleibt das Wasser weg, so entstehen Glycerin-dibromhydrin, Bromessigsäure und daneben HBr und Acrolein (BARTH, *A.* 124, 341). Brom und Soda oxydiert zu Dioxyaceton (E. FISCHER, TAFEL, *B.* 20, 3385; WOHL, NEUBERG, *B.* 33, 3098, 3109). Bei der Oxydation von Glycerinblei durch Bromdämpfe entstehen Glycerinaldehyd und Dioxyaceton (E. FISCHER, TAFEL, *B.* 21, 2635; W., N., *B.* 33, 3098). Glycerose entsteht auch bei der Oxydation von Glycerin mit verd. Salpetersäure (E. FISCHER, TAFEL, *B.* 20, 1089). Bei energischerer Oxydation mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure, Glycerinsäure, Ameisensäure, Glykolsäure, Glyoxylsäure, Traubensäure (HEINTZ, *A.* 152, 325), Mesoweinsäure, Blausäure und Zuckersäure (?) (PRZIBYTEK, *Ж.* 12, 214; 13, 330; *B.* 14, 2071). Überschüssiges Glycerin gibt mit Chromsäure gelbbraune Lösungen, die allmählich grün werden und feste Konsistenz annehmen; das entstandene Produkt ist wahrscheinlich eine Chromverbindung der Glycerinsäure (EBERLE, D. R. P. 119042, *C.* 1901 I, 865). — Beim Erwärmen mit (nicht im Überschuß vorhandenen) Silberoxyd und Kalkwasser entstehen Ameisensäure und Glykolsäure (KILIANI, *B.* 16, 2415; vgl. NEF, *A.* 335, 320; 357, 287). Mit überschüssigem Silberoxyd und Barytwasser entstehen CO_2, Ameisensäure und Oxalsäure (NEF, *A.* 357, 290). Glycerin liefert beim Erwärmen mit Quecksilberoxyd und Barytwasser oder Natronlauge ziemlich glatt Glycerinsäure (NEF, *A.* 335, 317). Beim Erhitzen mit Bleisuperoxyd und Natronlauge (oder Kalkmilch) entstehen Wasserstoff und Ameisensäure (GLÄSER, MORAWSKI, *M.* 10, 582). Von Braunstein (und Schwefelsäure) wird das Glycerin zu CO_2 und Ameisensäure oxydiert (3. Aufl. dieses Handbuchs, I, 273). Mit alkalischer Chamäleonlösung werden CO_2, Oxalsäure, Ameisen-

säure und etwas Tartronsäure gebildet (CAMPANI, BIZZARRI, *G.* 12, 1); bei überschüssigem Kali erfolgt die Oxydation genau nach der Gleichung: $C_3H_8O_3 + O_6 = HO_2C\cdot CO_2H + CO_2 + 3H_2O$ (FOX, WANKLYN, *Fr.* 25, 587). Über Oxydation des Glycerins mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung vgl.: PLANCHON, *C. r.* 107, 246; OLIVERI, SPICA, *G.* 20, 777. Reduktionsvermögen des Glycerins gegenüber verschiedenen Metalloxyden: BULLNHEIMER, *C.* 1897 I, 522, 773. Beim Erhitzen von Glycerin mit $HgCl_2$ auf 160° entsteht Glycerose (FONZES-DIACON, *Bl.* [3] 13, 863).

Beim Erhitzen von Glycerin mit Zinkstaub entstehen Acrolein, Allylalkohol, Propylen, ein Alkohol $C_6H_{10}O$ (Kp: 140°) und eine Verbindung $C_{12}H_{20}O_2$ (Kp: 200°) (WESTPHAL, *B.* 18, 2931). Beim Destillieren von Glycerin mit Zinkstaub und Kalk im Wasserstoffstrom entstehen Aceton, Isophoron u. a. Produkte (SCHULZE, *B.* 15, 65).

Glycerin vermag Ätzalkalien, alkalische Erden, Bleioxyd und andere Metalloxyde unter Bildung von Metallglyceraten zu lösen (PULS, *J. pr.* [2] 15, 83). Löslichkeit von $Ca(OH)_2$ in Glycerin-Wasser-Gemischen: HERZ, KNOCH, *Z. a. Ch.* 46, 193. Die Lösung von Kalk, Strontian oder Baryt in Glycerin wird durch Kohlensäure völlig gefällt (PULS, *J. pr.* [2] 15, 101). Bei Gegenwart von Kali werden auch Eisenoxyd, Kupferoxyd, Wismutoxyd usw. von Glycerin gelöst (PULS, *J. pr.* [2] 15, 84; GRIMAUX, *Bl.* [2] 42, 207). Ultraviolette Absorption der Lösung von Kupferoxyd in alkalischer Glycerinlösung: BYK, *Ph. Ch.* 61, 29, 35. Löslichkeit verschiedener Metalloxyde in alkalischer Glycerinlösung: BULLNHEIMER, *C.* 1897 I, 522; MÜLLER, *Z. a. Ch.* 43, 320. Über die Bildung von Komplexsalzen aus Glycerin und Metallsalzen vgl. GRÜN, BOCKISCH, *B.* 41, 3466.

Beim Erhitzen von Glycerin mit 1 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd auf 270—280° entstehen Propylenglykol, Gärungsmilchsäure, Propionsäure, Ameisensäure, Kohlensäure, Oxalsäure, Methylalkohol, Propylalkohol, Allylalkohol und Wasserstoff (NEF, *A.* 335, 291; vgl. BELOHOUBEK, *B.* 12, 1872; FERNBACH, *Bl.* [2] 34, 146; RAISONNIER, *Bl.* [3] 7, 554). Bei mäßigem Erhitzen von Glycerin mit festem Kali entstehen: Gärungsmilchsäure (HERTER, *B.* 11, 1167), Acrylsäure (REDTENBACHER, *A.* 47, 137), Ameisensäure und Essigsäure (DUMAS, STAS, *A.* 35, 158). Je nach der Reaktionstemperatur kann die Zers. des Glycerins durch Kali oder durch Kali und Kalikalk nach den folgenden Gleichungen verlaufen: (bei 220° bis 250°) $C_3H_8O_3 + 2KOH = CH_3\cdot CO_2K + HCO_2K + H_2O + 2H_2$; (bei 250—280°) $2C_3H_8O_3 + 4KOH = 2CH_3\cdot CO_2K + C_2O_4K_2 + 2H_2O + 5H_2$; (bei 280—320°) $2C_3H_8O_3 + 6KOH = 2CH_3\cdot CO_2K + 2K_2CO_3 + 2H_2O + 6H_2$ (BUISINE, *C. r.* 136, 1082); (bei 350°) $C_3H_8O_3 + 4KOH = 2K_2CO_3 + H_2O + 3H_2 + CH_4$ (BUISINE, *C. r.* 136, 1204). NEF (*A.* 335, 300) erhielt beim Erhitzen von Glycerin mit überschüssigem Ätzkalk und Kali auf 270—325° vorwiegend Kohlensäure und Propionsäure.

Chlorwasserstoff führt Glycerin in α- und β-Monochlorhydrin und Dichlorhydrin über (vgl.: BERTHELOT, *A.* 88, 311; 92, 302; HÜBNER, MÜLLER, *A.* 159, 170; WATT, *B.* 5, 257; HANRIOT, *A. ch.* [5] 17, 67; FAUCONNIER, SANSON, *Bl.* [2] 48, 236; FAUCONNIER, *Bl.* [2] 50, 212). Beim Erhitzen von Glycerin mit S_2Cl_2 im Wasserbade entsteht wesentlich Glycerindichlorhydrin $C_3H_6Cl_2O$ (CARIUS, *A.* 122, 73). Einw. von PCl_3 auf Glycerin: CARRÉ, *Bl.* [3] 27, 265; *C. r.* 136, 1456. — Über Esterifizierung mit phosphoriger Säure vgl. CARRÉ, *C. r.* 133, 882; *A. ch.* [8] 5, 414; mit Phosphorsäure: CARRÉ, *C. r.* 137, 1070; 138, 47; *A. ch.* [8] 5, 363; TUTIN, HAMM, *Soc.* 89, 1750 Anm.; PRUNIER, *Bl.* [4] 1, 1046; mit Arsensäure: AUGER, *C. r.* 134, 238. Bindung von CO_2 in Gegenwart von $Ca(OH)_2$: SIEGFRIED, HOWWJANZ, *H.* 59, 386, 396. — Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure und konz. Bromwasserstoffsäure entstehen α.α.β-Tribrompropionaldehyd, α.α.β-Tribrompropionsäure und $CH_2:CBr_2$ (NIEMILOWICZ, *M.* 11, 87). Bei der Einw. von Jodwasserstoff werden Allyljodid, Propylen und bei überschüssigem HI Isopropyljodid gebildet (ERLENMEYER, *A.* 139, 223). Als Produkte der Reaktion zwischen Jodphosphor und Glycerin wurden erhalten Allyljodid, Propylen (BERTHELOT, DE LUCA, *A. ch.* [3] 43, 258; 44, 350), Propylenjodid (MALBOT, *A. ch.* [6] 19, 347) und Allylalkohol (HENRY, *B.* 14, 403). Beim Erhitzen von Glycerin mit Aluminium und Jod entsteht Allyljodid (W. R. H., *Bl.* [2] 30, 126). — Gibt beim Erhitzen mit Borsäure Acrolein (durch Abspaltung von Wasser), daneben Acetaldehyd, Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Methan, Äthylen, Propylen, Guajacol und andere Produkte (WOHL, NEUBERG, *B.* 32, 1332; LOCKEMANN, LIESCHE, *J. pr.* [2] 71, 494). Bei der Destillation von 20 Tln. Glycerin mit 3 Tln. Chlorcalcium entstehen Acrolein, Aceton, Propionaldehyd, Allylalkohol, Phenol und die Verbindung $C_6H_{10}O_3$ (Syst. No. 2952) (LINNEMANN, ZOTTA, *A. Spl.* 8, 254; ZOTTA, *A.* 174, 87; vgl. NEF, *A.* 335, 224).

Bei der Destillation von Glycerin mit Ammoniumsalzen entstehen Pyridin- und Pyrazinbasen (ÉTARD, *C. r.* 92, 460, 795; STÖHR, *J. pr.* [2] 43, 156; 47, 439; *B.* 24, 4105; STORCH, *B.* 19, 2456; DENNSTEDT, *B.* 25, 259; BAYER & Co., D. R. P. 73704, 75298, *Frdl.* III, 955, 956). — Beim Erhitzen von Glycerin mit Schwefel auf 300° entstehen: H_2S, CO_2, C_2H_4, Allyl-

mercaptan und Diallylhexasulfid $(C_3H_5)_2S_6$ (KEUTGEN, *B.* 23 Ref., 201). Einw. von Schwefelnatrium: SCHLAGDENHAUFFEN, *C. r.* 76, 1021; *J.* 1873, 323.

Erhitzt man Glycerin mit seinen Chlorhydrinen, so bilden sich unter Austritt von HCl bzw. H_2O „Polyglycerine"; diese können als Äther, welche aus mehreren Molekülen Glycerin unter Wasseraustritt entstanden sind, betrachtet werden (LOURENÇO, *A.* 119, 228). Überführung von Glycerin in seine Monoaryläther durch Erhitzen mit Phenolen in Gegenwart von Natriumacetat: ZIVKOVIĆ, *M.* 29, 951; ELOTZKY, *M.* 30, 663. Beim Erhitzen von Glycerin mit Phenolen und konz. Schwefelsäure auf 120° entstehen Farbstoffe (Glycereine) (REICHL, *B.* 9, 1429). Liefert bei der Kondensation mit Anthranol oder Anthrachinon in schwefelsaurer Lösung Benzanthron; mit β-Aminoanthrachinon entsteht Benzanthronchinolin (BALLY, *B.* 38, 194). Mit HCl-haltigem Aceton entsteht Acetonglycerin $C_6H_{12}O_3$ (Syst. No. 2691) (E. FISCHER, *B.* 28, 1169). Glycerin wird im Lichte durch Chinon zu Glycerose oxydiert (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] 10 I, 93). — Veresterung des Glycerins durch organische Säuren: BERTHELOT, *A. ch.* [3] 41, 216. Veresterung durch einige organische Säuren bei gewöhnlicher Temperatur: BÖTTINGER, *Ch. Z.* 25, 795, 811. Glycerin wird durch Eisessig bei längerem Kochen in ein Gemenge von Triacetin, Diacetin und Monoacetin sowie Produkten weiterer Kondensationen umgewandelt (GEITEL, *J. pr.* [2] 55, 418). Die Bildung von Monoacetin mittels Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur wird durch Gegenwart von Casein beschleunigt (GUÉDRAS, *C. r.* 140, 1034). Überführung von Glycerin in Diacylderivate durch Erhitzen mit höheren Fettsäuren im Vakuum bis zum Siedepunkt des Glycerins: ULZER, BATIK, SOMMER, D. R. P. 189839; *C.* 1908 I, 423. Glycerin liefert beim Behandeln mit Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN nur Tribenzoin (BALBIANO, *B.* 37, 157). Glycerin-mononatrium liefert mit α-Bromfettsäureestern Lactone, z. B. mit Bromessigsäureäthylester Glycerinoxyessigsäurelacton (BISCHOFF, *B.* 40, 2809). Beim Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure auf 100° wird diese in CO_2 und Ameisensäure zerlegt (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 41, 295; *A.* 92, 303); wird das Gemenge aber auf 195° und schließlich bis auf 260° erhitzt, so spaltet sich der zunächst gebildete Ameisensäureglycerinester in Allylalkohol, CO_2 und Wasser (TOLLENS, HENNINGER, *Bl.* [2] 11, 395; *A.* 156, 135; vgl. NEF, *A.* 335, 223). — Darst. brauner Schwefelfarbstoffe durch Erhitzen von Glycerin mit aromatischen Dinitrokörpern, Schwefel und Schwefelnatrium: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 199979; *C.* 1908 II, 366. — Beim Erhitzen von Glycerin mit Anilin und Chlorzink entsteht in geringer Menge Skatol (O. FISCHER, GERMAN, *B.* 16, 710). Beim Erhitzen von Glycerin mit Anilin, Nitrobenzol (oder Arsensäure) und konz. Schwefelsäure entsteht sehr reichlich Chinolin (SKRAUP, *M.* 1, 316; 2, 141; KNÜPPEL, *B.* 29, 703). Über diazotierbare Basen, welche beim Erhitzen von salzsauren aromatischen Aminen mit Glycerin entstehen vgl. PAUL, *Ch. Z.* 28, 702.

Glycerin wird durch verschiedene Spaltpilze bei Gegenwart von kohlensaurem Kalk und von geeigneten Nährstoffen in Gärung versetzt. Bei derartigen Gärungen wurde das Auftreten folgender Produkte beobachtet: Kohlensäure, Wasserstoff (FITZ, *B.* 9, 1349), Methylalkohol (EMMERLING, *B.* 29, 2727), Äthylalkohol (FI., *B.* 9, 1350; FRANKLAND, FOX, *Chem. N.* 60, 187), n-Propylalkohol (FI., *B.* 13, 36, 1311), n-Butylalkohol (FI., *B.* 9, 1350), n-Amylalkohol (MORIN, *Bl.* [2] 48, 802), Trimethylenglykol (FREUND, *M.* 2, 638), Ameisensäure (BUCHNER, MEISENHEIMER, *B.* 41, 1411), Essigsäure (FI., *B.* 11, 42; FRANKLAND, FOX, *Chem. N.* 60, 187), Capronsäure (FI., *B.* 9, 1352), Bernsteinsäure (FI., *B.* 11, 1893), Milchsäure (FI., *B.* 10, 280) und eine Verbindung $C_9H_{14}O$ (?) (SCHULZE, *B.* 15, 64). Bei der durch den Bacillus butylicus hervorgerufenen Gärung erhielten aus 100 Tln. Glycerin FITZ (*B.* 15, 876): 8,1 Tle. n-Butylalkohol, 3,4 Tle. Trimethylenglykol, 17,4 Tle. n-Buttersäure, 1,7 Tle. Milchsäure, EMMERLING (*B.* 30, 452): höchstens 6,3 Tle. n-Butylalkohol, BUCHNER, MEISENHEIMER (*B.* 41, 1412): 1,9 Tle. Wasserstoff, 42,1 Tle. CO_2, 10,4 Tle. Äthylalkohol, 19,6 Tle. n-Butylalkohol, 4,0 Tle. Ameisensäure, 1,0 Tle. Essigsäure, 0,7 Tle. n-Buttersäure und 3,4 Tle. Milchsäure. — Durch das Sorbosebacterium wird Glycerin zu Dioxyaceton oxydiert (BERTRAND, *C. r.* 126, 842). Über die Oxydation zu Dioxyaceton durch ein im Weinessig vorkommendes Bacterium vgl.: SAZERAC, *C. r.* 137, 90; *Bl.* [3] 29, 901. — Über Versuche, Glycerin durch Hefe zu vergären vgl.: REDTENBACHER, *A.* 57, 174; VAN H. ROOS, *B.* 9, 509; ARMSTRONG, BROWN, *B.* 9, 509. — Glycerin liefert mit Kreide und Käse bei 40° wenig Alkohol und Buttersäure (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 50, 346). Bei der Gärung von wäßr. Glycerin mit Kreide und Fleisch entstehen: Kohlensäure, Wasserstoff, Stickstoff, Äthylalkohol und höhere Homologe desselben, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure und Capronsäure (BÉCHAMP, *Z.* 1869, 664; vgl. HOPPE-SEYLER, *H.* 3, 353).

Assimilation von Glycerin durch Pflanzen: MAZÉ, PERRIER, *C. r.* 139, 470; BOKORNY, *C.* 1909 I, 89.

Verwendung.

Glycerin findet vielseitige praktische Verwendung, so zur Bereitung von kosmetischen und medizinischen Präparaten, als Schlichte- und Appreturmittel in der Textilindustrie,

als Zusatz zu Tabak (zur Verhinderung des Austrocknens), als Süßmittel in der Fabrikation von Getränken, zur Herstellung von Buchdruckwalzenmasse usw. Die größten Mengen werden in der Sprengstoffindustrie zur Darstellung des Nitroglycerins (S. 516) verbraucht.

Analytisches.

Nachweis von Glycerin. Man verdunstet die auf Glycerin zu prüfende Lösung mit $KHSO_4$ auf dem Wasserbade zur Trockne und erhitzt den Rückstand in einem Proberohre aus Kaliglas. Die entweichenden Gase leitet man in Wasser und weist dann im Wasser die Gegenwart des Acroleins nach durch eine mit schwefliger Säure entfärbte Fuchsinlösung (Kohn, *Fr.* 30, 619). — Der auf Glycerin zu prüfende Extrakt wird mit etwa dem doppelten Gewicht $KHSO_4$ aus einem Gläschen mit Abzugsrohr zum lebhaften Aufschäumen erhitzt, bis die entweichenden Dämpfe in einem vorgelegten, in einer Kältemischung befindlichen Reagensglas sich zu einigen Tropfen kondensiert haben; man prüft dieses Kondensat auf Acroleingeruch und Silberspiegelreaktion (Grünhut, *Fr.* 38, 41).

Man verdunstet die auf Glycerin zu prüfende Flüssigkeit (Bier, Wein usw.) zur Trockne, zieht den Rückstand mit Alkohol aus, verdunstet denselben und gibt zum zurückgebliebenen Wasser etwas Natron. Mit dieser Flüssigkeit wird Borax betupft und dann in die Flamme gebracht, welche sich nun, bei Gegenwart von Glycerin, grün färbt. Ammoniaksalze müssen zunächst entfernt werden (Senier, Lowe, *J.* 1878, 1074).

Man erhitzt zwei Tropfen Glycerin mit zwei Tropfen (flüssigen) Phenols und derselben Menge konz. Schwefelsäure auf etwa 120°, setzt, nach dem Abkühlen, etwas Wasser und einige Tropfen NH_3 hinzu. Es resultiert eine carminrote Färbung (Reichel, *Dinglers Polytechnisches Journal* 235, 232).

Die beiden Reaktionen auf Glycerin mit Borax und mit Phenol werden durch die Gegenwart schon geringer Mengen Zucker usw. verhindert. Bei Anwesenheit von Zucker versetzt man das zu prüfende Glycerin mit pulverigem Kalkhydrat und Seesand und verdampft im Wasserbade bis zur teigigen Konsistenz. Aus dem gepulverten Rückstande wird durch 80—100 ccm einer Mischung gleicher Volume absoluten Alkohols und Äthers das Glycerin ausgezogen; nunmehr stellt man die Reaktionen mit Borax und Phenol an (Donath, Mayrhofer, *Fr.* 20, 383).

Zum Nachweis des Glycerins eignet sich auch sein Tribenzoat. Man behandelt den auf Glycerin zu prüfenden Verdampfungsrückstand mit Benzoylchlorid und Natronlauge und reinigt das bei Anwesenheit von Glycerin entstehende Tribenzoyl-glycerin durch Krystallisation aus Ligroin (vgl. z. B. Piloty, *B.* 30, 3167).

Reaktionen zum Nachweis des Glycerins, beruhend auf der vorherigen Oxydation des Glycerins zu Dioxyaceton mittels Bromwassers: Denigès, *C. r.* 148, 570; *Bl.* [4] 5, 421; *A. ch.* [8] 18, 160.

Prüfung des im Handel vorkommenden Glycerins: Deutsches Arzneibuch, 5. Ausgabe [1910], S. 252; Handbuch der Chemie und Technologie der Öle und Fette von Ubbelohde und F. Goldschmidt, Bd. III [Leipzig 1910], S. 121 ff.

Das sogenannte reine Glycerin des Handels enthält in der Regel Spuren von Arsen, die erst dann im Marshschen Apparat nachgewiesen werden können, wenn das Glycerin zuvor mit dem doppelten Volum 1%iger Schwefelsäure 10 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt worden ist (Galimard, Verdier, *C.* 1906 I, 909).

Quantitative Bestimmung des Glycerins. Bei wäßrigen Lösungen von reinem Glycerin genügt die Bestimmung des spezifischen Gewichtes oder jene des Brechungsvermögens. Tabellen für diese Bestimmungen s. S. 504.

Zur Bestimmung des Reingehaltes von käuflichem Glycerin können folgende Verfahren dienen:

Man kocht 1 bis 1,5 g Glycerin 1 bis 4 1/2 Stunden (am Kühler) mit 7 bis 8 g Essigsäureanhydrid und 3 g wasserfreiem Natriumacetat, wodurch alles Glycerin in das Triacetat übergeht. Dann gibt man 50 ccm Wasser hinzu, erhitzt bis zum beginnenden Sieden und filtriert. Das erkaltete Filtrat wird mit verd. Natronlauge (in Gegenwart von Phenolphthalein) genau neutralisiert und dann mit einer bekannten Menge Natronlauge von bekanntem (etwa 10% betragendem) Gehalt 1/4 Stunde gekocht. Man bestimmt jetzt den Überschuß an Natron durch Normal-Salzsäure (Benedikt, Cantor, *M.* 9, 522). Bemerkungen zu diesem Verfahren: Hehner, *Fr.* 28, 359; Lewkowitsch, *C.* 1903 II, 397.

Man löst 0,2 bis 0,5 g Glycerin in 200 bis 500 ccm Wasser, fügt 10 g Kaliumhydroxyd hinzu und setzt soviel einer 5%igen $KMnO_4$-Lösung hinzu, daß die Flüssigkeit blau oder schwärzlich gefärbt ist. Sodann erhitzt man zum Kochen, wobei MnO_2 ausfällt und die

Flüssigkeit rot wird. Man entfärbt durch Hinzufügen von wäßr. SO_2-Lösung, filtriert, wäscht mit siedendem Wasser sehr gut nach, säuert mit Essigsäure an, erhitzt zum Sieden und fällt mit essigsaurem Kalk. In dem entstandenen Niederschlag, welcher außer oxalsaurem Kalk noch Kieselsäure und Gips enthält, bestimmt man die Oxalsäure durch Titration mit $KMnO_4$ in saurer Lösung oder auch nach dem Glühen alkalimetrisch. Aus der Menge der gefundenen Oxalsäure berechnet man diejenige des Glycerins auf Grund der Zersetzungsgleichung: $C_3H_8O_3 + 3O_2 = C_2H_2O_4 + CO_2 + 3H_2O$ (BENEDIKT, ZSIGMONDY, *Ch. Z.* 9, 975; vgl. dazu B., CANTOR, *M.* 9, 521; HEHNER, *Fr.* 28, 361).

Bestimmung des Glycerins durch Oxydation mit $KMnO_4$ in Gegenwart von H_2SO_4 und Wägung der gebildeten Kohlensäure: PLANCHOW, *Fr.* 28, 356.

Man kann auch das Glycerin durch $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 zu CO_2 oxydieren und die Menge des oxydierten Glycerins entweder aus der Menge des entstandenen CO_2 berechnen (LEGLER, *Fr.* 27, 516; CROSS, BEVAN, *Fr.* 27, 517; GANTTER, *C.* 1895 II, 695) oder aus der Menge des verbrauchten Dichromates (HEHNER, *Fr.* 27, 518; 28, 362).

Bestimmung sehr kleiner Mengen Glycerin durch Titration mit einer Lösung von $K_2Cr_2O_7$ und Vergleich der entstehenden Färbung mit der von Typlösungen: NICLOUX, *Bl.* [3] 17, 455; 29, 245.

Bestimmung durch Oxydation mit Jodsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure: CHAUMEIL, *Bl.* [3] 27, 629, BERNARD, *P. C. H.* 43, 541.

Bestimmung durch Überführung in Isopropyljodid mittels siedender Jodwasserstoffsäure: ZEISEL, FANTO, *C.* 1901 II, 1131; 1902 I, 1424.

Bestimmung durch Erhitzen mit Kali und Kalikalk und Messen des entwickelten Gases: BUISINE, *C. r.* 136, 1082, 1204.

Bestimmung in Rohglycerinen, in Unterlaugen der Seifenfabrikation usw.: Man löst in Wasser, säuert mit HCl an, filtriert und oxydiert einen aliquoten Teil des Filtrates mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung nach dem Verfahren von BENEDIKT, ZSIGMONDY (s. o.) (FILSINGER, *C.* 1897 I, 888; vgl. BRAUN, *Ch. Z.* 29, 764).

Man löst in Wasser, reinigt durch folgeweise Behandlung mit Ag_2O und mit Bleiessig, filtriert, oxydiert mit Dichromat-Lösung von bekanntem Gehalt in Gegenwart von Schwefelsäure und titriert mit Ferroammonsulfat (RICHARDSON, JAFFÉ, *C.* 1898 II, 135; TAUREL, *C.* 1904 II, 1258; BRAUN, *Ch. Z.* 29, 764). — Bestimmung durch Wägung des bei Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 gebildeten CO_2: STRAUSS, *Ch. Z.* 29, 1099.

Bestimmung nach dem Verfahren von ZEISEL, FANTO (s. o.): FANTO, *Z. Ang.* 16, 413.

Man säuert die zu untersuchende Flüssigkeit, falls sie alkalisch ist, mit Schwefelsäure schwach an, filtriert einen etwa entstandenen Niederschlag ab und macht mit Pottasche schwach alkalisch; ist die zu untersuchende Flüssigkeit sauer, so wird sie ebenfalls mit Pottasche alkalisiert. Darauf dampft man die Flüssigkeit bei höchstens 80° zur Sirupdicke ein, vermischt mit geglühtem Natriumsulfat und extrahiert die entstandene pulverförmige Masse im SOXHLETschen Apparat mit trocknem Aceton. Nach Verdampfen des Acetons wird das zurückbleibende Glycerin gewogen (SCHUKOW, SCHESTAKOW, *Z. Ang.* 18, 295; vgl. *Z. Ang.* 18, 1656).

Zur Beurteilung von „Dynamitglycerin" kann eine „Nitrierprobe" (Bestimmung der Ausbeute an Nitroglycerin) dienen; vgl. dazu: CHAMPION, PELLET, *J.* 1873, 954; UBBELOHDE-GOLDSCHMIDTs S. 503 zitiertes Handbuch, Bd. III, S. 119; ESCALES, Nitroglycerin und Dynamit [Leipzig 1908], S. 63—67.

Bestimmung in gegorenen Flüssigkeiten (Wein, Bier, Branntweinschlempe usw.): Man vermischt 10 ccm Wein mit 0,1 g trocknem pulverigem Kalkhydrat, fügt 10 g Sand hinzu und dampft auf dem Wasserbade fast zur Trockne ein. Den eingedampften Rückstand extrahiert man 4—5 mal mit heißem 96%igem Alkohol, den filtrierten Alkoholauszug dampft man auf dem Wasserbade ein. Man löst den sirupösen Rückstand in 5 ccm absol. Alkohol, setzt 10 ccm Äther hinzu, läßt die gut verschlossene Flüssigkeit einige Stunden bis zu eingetretener Klärung stehen, gießt die klare ätherisch-alkoholische Lösung ab, dampft sie ein, trocknet das zurückbleibende Glycerin eine Stunde bei 100° und wägt. (Vgl. REICHARDT, *Fr.* 17, 109; NEUBAUER, BORGMANN, *Fr.* 17, 444; B., *Fr.* 22, 532; LECCO, *B.* 25 Ref., 389; GUGLIELMETTI, COPETTI, *C.* 1904 I, 760.) — 50 ccm Bier werden durch Erwärmen von CO_2 befreit, hierauf mit 3 g gelöschtem Kalk versetzt, zum Sirup verdampft und nach Zugabe von 10 g grobgepulvertem Marmor zur völligen Trockne verdunstet. Der Rückstand wird gewogen und dann ein aliquoter Teil desselben mit 20 ccm Alkohol (von 88—90%) 4—6 Stunden lang im Extraktionsapparate behandelt. Man versetzt den alkoholischen Extrakt (ca. 15 ccm betragend) mit 25 ccm wasserfreiem Äther, filtriert nach einer Stunde ab, wäscht den Rückstand mit wasserfreiem Alkoholäther (2:3), verdampft den Auszug, trocknet den Rück-

stand bei 100—110° und wägt ihn. Durch Verbrennen des gewogenen Glycerins erfährt man die darin enthalten gewesene Menge Asche (CLAUSNITZER, *Fr.* **20**, 80). — Mängel des vorstehend beschriebenen Verfahrens: BULLNHEIMER, *C.* **1897** I, 774; KAYSER, *C.* **1897** II, 229. Grad der Flüchtigkeit des Glycerins beim Eindampfen der wäßr. Lösung: NESSLER, BARTH, *Fr.* **21**, 45; **23**, 323; HEHNER, *Fr.* **27**, 523. Modifikation des Verfahrens für zuckerhaltige Weine: BORGMANN, *Fr.* **21**, 239; LECOO, *B.* **25**, 2074; LABORDE, *C.* **1905** II, 1134. Vorbehandlung gegipster Weine mit Strontiumtartrat: LAMANNA, *C.* **1897** I, 622.

Glycerinbestimmung unter Verwendung von Essigester als Extraktionsmittel: TRILLAT, *C. r.* **135**, 903; *Bl.* [3] **29**, 281.

Glycerin-Bestimmung unter Verwendung von Aceton als Extraktionsmittel: SCHUKOW, SCHESTAKOW, *Z. Ang.* **18**, 294.

Statt das durch Extraktion erhaltene Glycerin direkt zu wägen, wird empfohlen, dasselbe in geeignete Derivate zu verwandeln; als solche kommen in Betracht Glycerintriacetat (vgl. BÖTTINGER, *Ch. Z.* **21**, 658; LANDSBERGER, *C.* **1905** II, 414) und Glycerintribenzoat (vgl. DIEZ, *H.* **11**, 479; ZETZSCHE, *P. C. H.* **48**, 797, 820, 847).

Glycerin-Bestimmung durch Verkohlung des durch Extraktion gewonnenen Glycerins mittels konz. Schwefelsäure und Wägung der erhaltenen Kohle: LABORDE, *C.* **1899** I, 905, 1086.

30 ccm Branntweinschlempe (filtriert) werden auf dem Wasserbade auf ca. 5 ccm eingedampft, 15 g gebrannter Gips hinzugefügt, die zu erhärten beginnende Masse gut verrieben und mit siedendem absol. Alkohol extrahiert. Die alkoholische Lösung wird unter Zusatz von 10—20 ccm Wasser bis zur völligen Verjagung des Alkohols erhitzt und die nun resultierende wäßr. Glycerinlösung destilliert. Man destilliert zunächst ohne Vakuum bei 150—170° das Wasser über, darauf evakuiert man und steigert die Temp. des Luftbades auf 190—200°. Innerhalb 1 Stde. destilliert alles Glycerin über. Dieses wird im Destillat nach beliebiger Methode (z. B. als Tribenzoat) bestimmt (v. TÖRRING, *Fr.* **28**, 363).

Man entfernt das Glycerin aus dem Wein durch Destillation mit Wasserdampf im luftverdünnten Raum und bestimmt es im mit H_2SO_4 versetzten Destillat durch $K_2Cr_2O_7$ (BORDAS, DE RACZKOWSKI, *C. r.* **124**, 240; *C.* **1898** I, 226; vgl. dazu NICLOUX, *Bl.* [3] **17**, 455).

Bestimmung im Wein durch Überführung in Isopropyljodid: ZEISEL, FANTO, *Fr.* **42**, 549; vgl. SCHUCH, *C*, **1904** I, 1296; SCHINDLER, SVOBODA, *C.* **1909** II, 563.

Bestimmung im Blut: NICLOUX, *C. r.* **136**, 559; *Bl.* [3] **29**, 283.
Bestimmung im Harn: LEO, *C.* **1903** I, 258; HERRMANN, *B. Ph. P.* **5**, 422.

Bestimmung in Fetten:

Durch Verseifung mit Barythydrat, Entfernung der Barytseife durch Filtration und Bestimmung des Gehaltes der erhaltenen Glycerinlösung aus dem spez. Gew.: DAVID, *Fr.* **22**, 271.

Durch Verseifung, Oxydation des entstandenen Glycerins mit $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ und Messung des gebildeten CO_2: GANTTER, *C.* **1895** II, 695; FR. SCHULZE, *C.* **1905** I, 1278; *Ch. Z.* **29**, 976.

Durch Verseifung und Oxydation des entstandenen Glycerins mit alkal. $KMnO_4$-Lösung zu Oxalsäure bei gewöhnlicher Temperatur: HERBIG, *C.* **1903** I, 364.

Durch Verseifung und Überführung des entstandenen Glycerins in Isopropyljodid: FANTO, *Z. Ang.* **17**, 420.

Kritik der Methoden für die Bestimmung von Glycerin in Fetten: FR. SCHULZE, *C.* **1905** I, 1278; *Ch. Z.* **29**, 976.

Verbindungen von Glycerin mit Metallsalzen
(von GRÜN, BOCKISCH [*B.* **41**, 3467] als „Glycerinate" bezeichnet).

$CuSO_4 + 3C_3H_8O_3 + H_2O = [Cu(C_3H_8O_3)_3]SO_4 + H_2O$. Blaue amorphe Masse, schwer löslich in kaltem Wasser mit saurer Reaktion unter Abscheidung von basischem Salz, in Pyridin, Glycerin und Alkohol; unlöslich in Äther; leicht löslich in NH_3 und Alkalien (GRÜN, BOCKISCH, *B.* **41**, 3473). — $AgBO_2 + 2C_3H_8O_3$. Hellgelbe, undeutliche Krystalle aus Alkohol; sehr hygroskopisch; leicht löslich in NH_3; wird durch Wasser zersetzt (G., B., *B.* **41**, 3477). — $ZnSO_4 + 3C_3H_8O_3 + H_2O$. Amorphe, weiße Masse; wurde nicht rein erhalten (G., B., *B.* **41**, 3475). — $CoSO_4 + 3C_3H_8O_3 + H_2O$. Rote, gelatinöse Masse, die beim Erwärmen schmilzt; leicht löslich in Wasser, löslich in heißem Glycerin; unlöslich in Alkohol, Äther, Aceton. Löslich in Säuren (G., B., *B.* **41**, 3474). — $NiSO_4 + 3C_3H_8O_3 + H_2O$. Smaragdgrünes Glas; sehr hygroskopisch; sehr beständig; leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther, Aceton. Löslich in Säuren (G., B., *B.* **41**, 3474).

Metallderivate des Glycerins, Metallglycerate.

$NaC_3H_7O_3$ = HO·CH_2·CH(OH)·CH_2·ONa (vgl. NEF, *A.* 335, 285). *B.* Man löst Natrium in Alkohol und fügt Glycerin hinzu; es scheidet sich alsbald die Verbindung $NaC_3H_7O_3 + C_2H_6O$ aus, die bei 175—180° den Alkohol abgibt (LETTS, *B.* 5, 159; LÖBISCH, LOOS, *M.* 2, 784). Aus Glycerin und der berechneten Menge 50°/₀igen Natriumamalgams (PULS, *J. pr.* [2] 15, 101). Weißes hygroskopisches Pulver. Wird durch Wasser in Glycerin und NaOH zerlegt. Lösungswärme: DE FORCRAND, *A. ch.* [6] 11, 486. Zersetzt sich oberhalb 245°, ohne zu schmelzen (LETTS, *B.* 5, 159). Wird beim Erhitzen für sich auf 250—280° gespalten unter Bildung von racem. Milchsäure (Hauptprodukt), Propionsäure, Ameisensäure, Methylalkohol, Kohlensäure, Oxalsäure und Wasserstoff (NEF, *A.* 335, 283). Beim Erhitzen im Kohlenoxydstrom entsteht hauptsächlich Propylenglykol, daneben treten auf: Methylakohol, Kohlensäure, Ameisensäure und n-Buttersäure (LÖBISCH, LOOS, *M.* 2, 794). Beim Erhitzen mit CS_2 auf 60° entsteht das Salz $C_3H_7O_3$·CS·SNa (L., L., *M.* 2, 372). — $NaC_3H_7O_3 + CH_4O$. *B.* Man löst 1 At.-Gew. Natrium in Methylalkohol und fügt 1 Mol.-Gew. Glycerin hinzu (DE FORCRAND, *A. ch.* [6] 11, 490). Nadeln. Gibt den Methylakohol bei 120° ab. Lösungswärme: DE F. — $NaC_3H_7O_3 + C_2H_6O$. *B.* Man löst Natrium in Alkohol und fügt Glycerin hinzu (LETTS, *B.* 5, 159). Rhombische (BLAAS, *M.* 2, 785) Krystalle. Lösungswärme: DE F., *A. ch.* [6] 11, 494. — $NaC_3H_7O_3 + CH_3·CH_2·CH_2·OH$. Lösungswärme: DE F., *A. ch.* [6] 11, 495. — $NaC_3H_7O_3 + (CH_3)_2CH·CH_2·OH$. Lösungswärme: DE F., *A. ch.* [6] 11, 496. — $NaC_3H_7O_3 + C_5H_{12}O$. Lösungswärme: DE F., *A. ch.* [6] 11, 497. — $Na_2C_3H_6O_3$. *B.* Man zerreibt das Mononatriumsalz $NaC_3H_7O_3 + C_2H_6O$ unter absolutem Alkohol, gibt (1 Mol.-Gew.) Natriumalkoholat hinzu, kocht einige Stunden lang, dampft dann ab und erhitzt den Rückstand bei 180° im Wasserstoffstrome (LÖBISCH, LOOS, *M.* 2, 843). Krystallinische, äußerst hygroskopische Masse. Schmilzt unter Zersetzung bei 220°. — $KC_3H_7O_3$. *B.* Man löst 1 At.-Gew. Kalium in absolutem Alkohol, fügt 1 Mol.-Gew. Glycerin hinzu und erhitzt die als Niederschlag erhaltene Verbindung $KC_3H_7O_3 + C_2H_6O$ im Wasserstoffstrom auf 120° (DE FORCRAND, *A. ch.* [6] 11, 488). Krystallinisch. Absorbiert aus der Luft Wasser und Kohlensäure. Lösungswärme: DE F., *A. ch.* [6] 11, 488. — $KC_3H_7O_3 + CH_4O$. Blättchen. Lösungswärme: DE F., *A. ch.* [6] 11, 498. — $KC_3H_7O_3 + C_2H_6O$. Krystalle. Lösungswärme: DE F., *A. ch.* [6] 11, 500. — $KC_3H_7O_3 + CH_3·CH_2·CH_2·OH$. Lösungswärme: DE F., *A. ch.* [6] 11, 501. — $KC_3H_7O_3 + C_5H_{12}O$. Lösungswärme: DE F., *A. ch.* [6] 11, 502.

Kupfer-Alkali-Verbindungen. *Darst.* vgl. BULLNHEIMER, *B.* 31, 1453. $C_3H_5O_3CuLi + 6H_2O$. Blaue, sechsseitige, lang gestreckte Blättchen bezw. ultramarinblaues Krystallpulver; in Wasser langsam löslich. — $(C_3H_5O_3CuNa)_2 + C_2H_5·OH + 9H_2O$. Lazurblaue Nadeln aus Alkohol; zerfällt beim Erhitzen zu einem graublauen Pulver, das sich bei höherer Temperatur zersetzt; verändert sich beim Liegen an der Luft unter Bildung von Kupfercarbonat; wandelt sich über Ätznatron, unter Abgabe von Wasser und Alkohol, in eine seidenglänzende, violettstichig hellblaue Verbindung um; geht im Vakuum bei 100° in ein Salz $(C_3H_5O_3CuNa)_2 + 3H_2O$ über; leicht und klar in Wasser löslich, unlöslich in verdünntem Alkohol. — $C_3H_5O_3CuNa + 3H_2O$. Sechsseitige, hexagonale (?), lazurblaue Täfelchen; nur bei Gegenwart von etwas Salpeter erhältlich; die blaue wäßrige Lösung zersetzt sich beim Kochen unter Abscheidung von CuO; gibt beim Erhitzen Wasser ab und zersetzt sich dann unter schwachem Verpuffen.

$CaC_3H_6O_3$. *B.* Man erwärmt ein Gemenge von 10 Tln. CaO und 23 Tln. wasserfreiem Glycerin auf 100° und kühlt ab, sobald eine heftige Reaktion eintritt (DESTREM, *A. ch.* [5] 27, 20). Krystallpulver. Wird von Wasser in Glycerin und Kalk zerlegt. Liefert bei der trocknen Destillation: Acetaldehyd, Aceton, Diäthylketon, ein Keton $C_6H_{10}O$ (Kp: 123° bis 125°), Mesityloxyd, Phoron, Methyl- und Äthylalkohol, Hexenylalkohol $C_6H_{11}(OH)$ und viel Wasserstoff (D., *A. ch.* [5] 27, 46, 50). — $Ca(OH)_2 + 3C_3H_8O_3 = [Ca(C_3H_8O_3)_3](OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 5 g Calciumhydroxyd mit 30 g wasserfreiem Glycerin auf dem Wasserbade (GRÜN, BOCKISCH, *B.* 41, 3476). Gelbstichig-weiße Kryställchen (aus Methylalkohol durch Aceton). Sehr hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Wasser mit stark alkalischer Reaktion, weniger in Methyl- und Äthylalkohol; unlöslich in Äther und Aceton. — $BaC_3H_6O_3$. *B.* Man erwärmt 67,1 Tle. wasserfreies Glycerin mit 100 Tln. BaO auf 70° und kühlt ab, sobald die heftige Reaktion eintritt (DESTREM, *A. ch.* [5] 27, 17). Zerfließliches Pulver. Wird von kaltem Wasser erst nach einiger Zeit zerlegt, rasch aber durch heißes Wasser in Glycerin und Baryt. Zerfällt bei der trockenen Destillation sehr heftig in $BaCO_3$, C_2H_4, wenig CH_4 und viel Wasserstoff (D., *A. ch.* [5] 27, 44).

$PbC_3H_6O_3$. *B.* Durch Vermischen einer heißen Lösung von 22 g Bleizucker in 250 ccm Wasser mit 20 g Glycerin und 15 g KOH (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 22, 406). Man trägt 500 g (bei 100° getrocknetes) Bleioxydhydrat (dargestellt durch Eingießen von warmer Bleinitratlösung in stark überschüssiges, warmes Ammoniak) in 1 kg siedendes Glycerin (von 85°/₀) ein, rührt um, kühlt die dünnflüssig gewordene Masse durch Eiswasser ab und gießt schließlich

2,5 l eiskalten Alkohol hinzu (E. FISCHER, TAFEL, *B.* 21, 2635). Feine Nadeln. — $Pb_3(C_3H_5O_3)_2$. *B.* Aus Bleiessig, Glycerin und KOH (M., *J. pr.* [2] 22, 403). Amorph. — $(PbO_2C_3H_5 \cdot O \cdot Pb \cdot NO_3)_2 + HO \cdot Pb \cdot NO_3$. *B.* Wird durch Versetzen von Bleinitratlösung mit Glycerin und NH_3 (oder PbO) erhalten (M., *J. pr.* [2] 22, 408). Krusten; verpufft beim Erhitzen.

„Diglycerinnatriummanganit" $Na_2Mn(C_3H_6O_3)_2$. *B.* Man kocht Glycerin (spez. Gew.: 1,26) mit (1,1 Tl.) Natronlauge (spez. Gew.: 1,38) und gibt (4 Tle.) frisch gefälltes Mangansuperoxyd hinzu. Statt MnO_2 kann man auch, aber weniger vorteilhaft, Kaliumpermanganat anwenden (SCHOTTLÄNDER, *A.* 155, 230). Im feuchten Zustande lebhaft scharlachrote, trocken blaß gelblichrote Masse. Zersetzt sich lebhaft bei 160° bis 170°. Löst sich in Wasser mit gelbroter Farbe; beim Kochen scheidet sich sofort Mangansuperoxydhydrat ab. Unlöslich in Alkohol, Äther, leicht löslich in einem Gemisch gleicher Volume Alkohol und Glycerin mit intensiv blutroter Farbe. — „Triglycerinstrontiummanganit" $SrMn(C_3H_6O_3)_3$. *B.* Durch Kochen von Glycerin mit Strontianhydrat und Mangansuperoxydhydrat (SCH., *A.* 155, 243). Hellockergelbes Pulver, aus mikroskopischen Krystallen bestehend.

Umwandlungsprodukte des Glycerins von unbekannter Konstitution.

Verbindung $C_6H_9O_2Br$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von PBr_3 auf Glycerin (BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] 48, 314). — Flüssig. Siedet unter 200°.

Verbindung $C_{18}H_{27}O_7Br$. *B.* Aus Glycerin und PBr_3 (B., L., *A. ch.* [3] 48, 316). — Schwarz, krystallinisch. Verflüchtigt sich nicht im Vakuum bei 200°. Wenig löslich in siedendem Äther.

Verbindung $C_6H_9Br_2P$. *B.* Bei der Einw. von PBr_3 auf Glycerin neben anderen Produkten (B., L., *A. ch.* [3] 48, 315). — Weiße Prismen aus Äther. Wenig löslich in Äther. Wäßriges Kali wirkt darauf bei 100° nicht ein.

Verbindung $C_6H_{11}O_3I$. *B.* Mit HI gesättigtes Glycerin wird 40 Stunden lang auf 100° erhitzt, das Produkt mit Kali behandelt und mit Äther ausgeschüttelt (B., L., *A. ch.* [3] 48, 279; *A.* 92, 311). — Sirup. Spez. Gew.: 1,783. Gibt mit Kali $C_6H_{10}O_3$.

Funktionelle Derivate des Glycerins.

(Äther und Ester.)

α-Monomethyläther des Glycerins, Glycerin-α-monomethylin, α.β-Dioxy-γ-methoxy-propan $C_4H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus Natriummethylat und Glycerin-α-monochlorhydrin in Methylalkohol (GRÜN, BOCKISCH, *B.* 41, 3471). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{758}: 196°; Kp_{16}: 115—120°. Ziemlich hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Äther. — $(C_4H_{10}O_3)_2 + CoSO_4$. Dunkelrote, kleinkrystallinische Masse aus Alkohol und Äther. Sehr hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Alkohol; unlöslich in Äther.

α.α'-Dimethyläther des Glycerins, Glycerin-α.α'-dimethylin, β-Oxy-α.γ-dimethoxy-propan $C_5H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Epichlorhydrin und methylalkoholischer Kalilauge (ZUNINO, *R. A. L.* [5] 6 II, 348). — Kp: 169°. D^{21}: 0,915.

α-Monoäthyläther des Glycerins, Glycerin-α-monoäthylin $C_5H_{12}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus Glycerin-α-chlorhydrin und Natriumalkoholat bei 100° (REBOUL, *A. Spl.* 1, 239). — Kp: 225—230°.

α.α'-Diäthyläther des Glycerins, Glycerin-α.α'-diäthylin $C_7H_{16}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Glycerin, Äthylbromid und Kali bei 100° (BERTHELOT, *A.* 92, 303). Aus Glycerindichlorhydrin $(CH_2Cl)_2CH \cdot OH$ und Natriumalkoholat (REBOUL, *A. Spl.* 1, 238). Aus Epichlorhydrin und alkoholischer Kalilauge (ZUNINO, *R. A. L.* [5] 6 II, 348). — Flüssig. Kp: 191°; D: 0,92 (B.). Kp: 190—191°; D^{21}: 0,920 (Z.). Kryoskopisches Verhalten in Anilin- und Dimethylanilin-Lösung: AMPOLA, RIMATORI, *G.* 27 I, 49, 61. — Gibt mit PCl_5 β-Chlor-α.γ-diäthoxy-propan $(C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2)_2CHCl$ (REBOUL, LOURENÇO, *A.* 119, 237).

Triäthyläther des Glycerins, Glycerin-triäthylin $C_9H_{20}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus $(C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2)_2CHCl$ und Natriumalkoholat bei 120° (REBOUL, LOURENÇO, *A.* 119, 238) oder aus $(C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2)_2CH \cdot OH$, Natrium und Äthyljodid (R., L.). — Kp: 185°.

α.α'-Di-n-propyläther des Glycerins $C_9H_{20}O_3 = C_3H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_3H_7$. *B.* Aus Epichlorhydrin und propylalkoholischer Kalilösung (ZUNINO, *R. A. L.* [5] 6 II, 349). — Kp: 215—217°.

α.α'-Diisopropyläther des Glycerins $C_9H_{20}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Epichlorhydrin, KOH und Isopropylalkohol (ZUNINO, *R. A. L.* [5] 9 I, 310). — Geruchlose Flüssigkeit. Kp: 112—113°. D^{15}: 0,917.

α.α'-Di-tert.-butyläther des Glycerins $C_{11}H_{24}O_3 = (CH_3)_3C\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus Epichlorhydrin, KOH und Trimethylcarbinol (Zunino, *R. A. L.* [5] 9 I, 310). — Stechend riechende Flüssigkeit. Kp: 209—210°. D^{15}: 0,921.

α-Monoisoamyläther des Glycerins $C_8H_{18}O_3 = C_5H_{11}\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Glycid-isoamyläther $C_3H_5O_2\cdot C_5H_{11}$ und Wasser bei 200° (Reboul, *J.* 1860, 464). — Kp: 260—262°. Spez. Gew.: 0,98 bei 20°.

α-Äthyl-α'-isoamyl-äther des Glycerins $C_{10}H_{22}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Isoamylchlorhydrin $C_5H_{11}\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl$ und Natriumalkoholat (Reboul, *A. Spl.* 1, 237). — Kp: 238—240°. Spez. Gew.: 0,92.

α.α'-Diisoamyläther des Glycerins $C_{13}H_{28}O_3 = C_5H_{11}\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Glycerindichlorhydrin $(CH_2Cl)_2CH\cdot OH$ und Natriumisoamylalkoholat (Reboul, *A. Spl.* 1, 238). Aus Epichlorhydrin und isoamylalkoholischer Kalilösung (Zunino, *R. A. L.* [5] 6 II, 350). — Kp: 269—270°; D^{21}: 0,912 (Z.). Kp: 272—274°; D^0: 0,907 (R.).

α.α'-Dihexyläther des Glycerins $C_{15}H_{32}O_3 = C_6H_{13}\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_{13}$. *B.* Aus Epichlorhydrin, KOH und Gärungshexylalkohol (Z., *R. A. L.* [5] 9 I, 310). — Flüssigkeit von stechendem Geruch. Kp: 180°. D^{15}: 0,967.

α.α'-Dioctyläther des Glycerins $C_{19}H_{40}O_3 = C_8H_{17}\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_8H_{17}$. *B.* Aus Epichlorhydrin, KOH und Octylalkohol (Z., *R. A. L.* [5] 9 I, 311). — Flüssigkeit von stechendem Geruch. Kp: 224°. D^{15}: 0,990.

Monoallyläther des Glycerins $C_6H_{12}O_3 = C_3H_7O_3\cdot C_3H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure und etwas Salzsäure. Entsteht nicht bei Anwendung reiner Oxalsäure (Tollens, *A.* 156, 149). Nebenprodukt der Darstellung von Allylalkohol. — Siedet nicht ganz unzersetzt bei 240°. Spez. Gew.: 1,1160 bei 0°, 1,1013 bei 25°. Löslich in 2 bis 3 Vol. Wasser.

α.α'-Diallyläther des Glycerins $C_9H_{16}O_3 = C_3H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_3H_5$. *B.* Aus Natrium-allylalkoholat und Epichlorhydrin (Kishner, *B.* 25 Ref., 506); daher auch beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Epichlorhydrin mit Natrium (Kishner). Aus Epichlorhydrin und einer allylalkoholischen Kalilösung (Zunino, *R. A. L.* [5] 6 II, 349). Flüssig. Kp: 225—227°; D^0: 0,9972 (K.). Kp: 225—227°; D^{21}: 0,991 (Z.). — Mit HI entsteht bei 100° nur Isopropyljodid (K.).

Triallyläther des Glycerins $C_{12}H_{20}O_3 = C_3H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_3H_5)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_3H_5$. *B.* Aus Allyljodid, Glycerin und Kali (Berthelot, Luca, *A.* 100, 361). — Kp: 232°.

Glycid $C_3H_6O_2 = \underbrace{CH_2-CH}_{O}\cdot CH_2\cdot OH$ s. Syst. No. 2380.

„Diglycerin" von Lourenço, Pyroglycerin $C_6H_{14}O_5 = (HO)_2C_3H_5\cdot O\cdot C_3H_5(OH)_2$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man Glycerin, das mit $^1/_3$ seines Gewichts Wasser vermischt ist, bei 100° mit HCl-Gas sättigt, die gleiche Menge Glycerin hinzugibt und dann am Rückflußkühler 12—15 Stunden auf 100° erhitzt (Lourenço, *A. ch.* [3] 67, 300). — Zähflüssig. Kp: 220—230° bei 10 mm. Wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. Unlöslich in Äther.

Über einige aus Epichlorhydrin hergestellte Produkte, welche als Derivate des Diglycerins aufgefaßt wurden, vgl.: Reboul, Lourenço, *A.* 119, 233; Lourenço, *A. ch.* [3] 67, 303; Truchot, *A.* 140, 245.

„Diglycerin" von Nef, Bis-[β.γ-dioxypropyl]-äther $C_6H_{14}O_5 = [HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2]_2O$. *B.* Durch Erhitzen von Diglycidäther mit Wasser auf 100° (Nef, *A.* 335, 239). — Kp_{27}: 261—262°.

„Diglycerin" von Will $C_6H_{14}O_5 = (HO)_2C_3H_5\cdot O\cdot C_3H_5(OH)_2$. *B.* Durch 7—8-stdg. Erhitzen von Glycerin auf 290—295° (Will, *C.* 1906 II, 1000; vgl. Claessen, D. R. P. 181754, 198768; *C.* 1907 II, 199; 1908 II, 120). — Wasserhelle, sehr zähe, süß schmeckende Flüssigkeit. Kp_2: 245—250°. D: 1,33. Leicht löslich in Wasser. Gibt mit konz. Salpetersäure-Schwefelsäure Diglycerintetranitrat.

Pyroglycid, Diglycid $C_6H_{10}O_4$ s. Syst. No. 2713.

Glycerinäther $C_6H_{10}O_3$ s. Syst. No. 2952.

„Triglycerin" $C_9H_{20}O_7 = (HO)_2C_3H_5\cdot O\cdot C_3H_5(OH)\cdot O\cdot C_3H_5(OH)_2$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man Glycerin, das mit $^1/_3$ seines Gewichts Wasser vermischt ist, bei 100° mit HCl-Gas sättigt, die gleiche Menge Glycerin hinzugibt und dann am Rückflußkühler 12—15 Stunden auf 100° erhitzt (Lourenço, *A. ch.* [3] 67, 302). — Zähflüssig. Kp_{10}: 275—285°.

Über ein aus Epichlorhydrin und Natriumalkoholat hergestelltes Produkt, welches als Tetraäthyläther eines Triglycerins aufgefaßt wurde, vgl. LOURENÇO, *A. ch.* [3] **67**, 310.

α-Monoschwefelsäureester des Glycerins, Glycerinmonoschwefelsäure $C_3H_8O_6S$ $= HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot SO_2\cdot OH$. *B.* Beim Lösen von 1 Tl. Glycerin in 2 Tln. Vitriolöl (PELOUZE, *A.* **19**, 211). — Die freie Säure ist sehr unbeständig und zersetzt sich beim Konzentrieren in ihre Komponenten. Verwendung zum Schwellen von Häuten: SCHMELZER, ASCHMANN, D.R.P. 86334; *B.* **29** Ref., 476. — Die Salze sind leicht löslich in Wasser und sehr zersetzlich. — $Ca(C_3H_7O_6S)_2$. Nadeln. Zersetzt sich beim Kochen mit Kalkwasser (PELOUZE, *A.* **20**, 48).

α.α'-Dischwefelsäureester des Glycerins, Glycerin-α.α'-dischwefelsäure $C_3H_8O_9S_2$ $= HO_3S\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot SO_3H$. *B.* Aus 1 Tl. Glycerin und 4 Tln. Schwefelsäure von 98,3% (GRÜN, *B.* **38**, 2285). — Bei Einw. von Fettsäuren entstehen Glycerindiacyline und bei den niedrig molekularen daneben Additionsverbindungen der Diacyline mit den freien Fettsäuren, z. B. aus Myristinsäure die Verbindung $C_3H_5(OH)(O\cdot CO\cdot C_{13}H_{27})_2 + 2C_{13}H_{27}\cdot CO_2H$ (GRÜN, SCHACHT, *B.* **40**, 1778, 1786). — $K_2C_3H_6O_9S_2$. Schwer löslich (G., SCH.). — $BaC_3H_6O_9S_2 + 2H_2O$. Löslich in Wasser, schwer löslich in verdünntem Alkohol (G., SCH.).

Glycerindischwefelsäure von CLAESSON $C_3H_8O_9S_2 = HO\cdot C_3H_5(O\cdot SO_3H)_2$. *B.* Entsteht aus Glycerintrischwefelsäure und Wasser in der Wärme (CLAESSON, *J. pr.* [2] **20**, 6). — Die Säure und ihre Salze verhalten sich ganz wie die entsprechenden Derivate der Glycerintrischwefelsäure.

Glycerintrischwefelsäure $C_3H_8O_{12}S_3 = HO_3S\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot SO_3H)\cdot CH_2\cdot O\cdot SO_3H$. *B.* Aus Glycerin und Schwefelsäurechlorid $SO_2(OH)Cl$ bei 0° (CLAESSON, *J. pr.* [2] **20**, 4). — Sehr hygroskopische Krystalle. Mischt sich mit Wasser unter Erhitzung und Abscheidung von freier Schwefelsäure. Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser völlig in Glycerin und Schwefelsäure. — Die Salze sind amorph und werden aus der wäßrigen Lösung durch Alkohol öl- oder terpentinartig gefällt. — $Ba_3(C_3H_5O_{12}S_3)_2$. Wird beim Behandeln mit absolutem Alkohol pulverig.

Trisalpetrigsäureester des Glycerins, Glycerintrinitrit $C_3H_5O_6N_3 = ON.O.CH_2\cdot CH(O\cdot NO)\cdot CH_2\cdot O\cdot NO$. *B.* Wurde bisher nicht völlig rein erhalten durch anhaltendes Einleiten von trocknem Salpetrigsäureanhydrid in abgekühltes Glycerin (MASSON, *B.* **16**, 1697). Man hebt die gebildete Esterschicht von der wäßrigen Schicht ab und leitet durch erstere trocknen Wasserstoff, erst in der Kälte und dann in der Wärme. Hierbei destilliert der gebildete Ester über und wird durch Rektifikation im Wasserstoffstrome gereinigt. — Gelbe Flüssigkeit. Siedet (an der Luft) unter geringer Zersetzung bei 150°; siedet im Wasserstoffstrome unzersetzt bei 150—154°. $D_{14,4}^{10}$: 1,291. Löslich in Äther, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in CS_2. Zersetzt sich an der Luft unter Abgabe von NO und Bildung von Oxalsäure. Schwefelwasserstoff wirkt schnell reduzierend. Mischt sich nicht mit Wasser, zersetzt sich aber damit, namentlich rasch beim Erwärmen. Wendet man hierbei viel Wasser an, so erhält man NO, HNO_3 und Glycerin; bei Anwendung von wenig Wasser resultieren Glycerinsäure und Oxalsäure. Mit K_2CO_3 entsteht KNO_2. Wird von konz. Schwefelsäure heftig zersetzt. Wird von absolutem Alkohol zersetzt unter Bildung von Äthylnitrit (M.). Beim Destillieren mit Glykol entsteht Äthylen-dinitrit, mit Trimethylcarbinol tert.-Butylnitrit (BERTONI, *G.* **15**, 353, 357).

α-Monosalpetersäureester des Glycerins, Glycerin-α-mononitrat, „α-Mononitroglycerin" $C_3H_7O_5N = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Beim Vermischen von Glycid mit verdünnter Salpetersäure (1 Tl. HNO_3, 10 Tle. H_2O) (HANRIOT, *A. ch.* [5] **17**, 118). Beim Erhitzen von Glycidnitrat $\underbrace{CH_2\cdot CH}_{O}\cdot CH_2\cdot O\cdot NO_2$ mit Wasser (WILL, *B.* **41**, 1119).

Ein Gemisch von α- und β-Mononitrat wird erhalten, wenn man die bei der Darst. der Dinitrate nach dem Ausschütteln mit Äther verbleibende Säurelösung neutralisiert, eindampft und dann mit Äther ausschüttelt (WILL, *B.* **41**, 1117, 1120). Zur Isolierung des α-Mononitrats verrührt man eine Probe des Roh-Mononitrats mit Kieselgur und kühlt sie in einer Kältemischung ab, wobei sie schnell erstarrt; durch Impfen mit dieser gefrorenen Probe kann man das Roh-Mononitrat zur Krystallisation bringen; man krystallisiert die aus prismatischen Krystallen bestehende Masse mehrmals aus wenig Wasser, Alkohol oder Äther um (WILL, *B.* **41**, 1118). — Farblose Prismen (aus Wasser, Alkohol oder Äther). F: 58—59°. Kp: 155—160°. D: 1,40 (W.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther (H.). Nicht explosiv. Gibt beim Weiternitrieren ein Gemisch der beiden Glycerindinitrate (W.). — Verbindung $(C_3H_7O_5N)_4 + Ca(NO_3)_2$. F: 117° (W.).

β-Monosalpetersäureester des Glycerins, Glycerin-β-mononitrat, „β-Mononitroglycerin" $C_3H_7O_5N = HO \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Bleibt bei der Aufarbeitung der Mutterlaugen des α-Mononitrats durch wiederholtes Eindampfen und Waschen mit Äther ölig zurück und kann, besonders nach dem Verreiben mit Kieselgur, durch Abkühlung zum Erstarren gebracht werden (WILL, *B.* 41, 1120). — Baumartig verzweigte Blättchen (aus Wasser). F: 54°. Kp: 155—160°. Leichter löslich in Äther und Wasser als die α-Verbindung, der es sonst physikalisch sehr ähnlich ist. — Gibt bei vorsichtigem Weiternitrieren nur Glycerin-α.β-dinitrat.

Glycerin-α-α'-dimethyläther-β-nitrat $C_5H_{11}O_5N = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* In ein Gemisch von 100 Tln. konz. Schwefelsäure, 20 Tln. konz. Salpetersäure und 30 Tln. trocknem KNO_3 läßt man Glycerin-α.α'-dimethyläther unter fortwährendem Rühren bei einer Temp. unterhalb 15° einfließen (PATERNÒ, BENELLI, *G.* 39 II, 312). — Farblose Flüssigkeit. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei —15°. Ist leicht brennbar, aber nicht explosiv. Kp: 180°. Löslich in den organischen Solvenzien.

Glycerin-α.α'-diäthyläther-β-nitrat $C_7H_{15}O_5N = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Dimethyläther-Nitrat, aber unter 0° (PATERNÒ, BENELLI, *G.* 39 II, 313). — Flüssig. Siedet bei 168—170° unter Zers.

α.β-Disalpetersäureester des Glycerins, Glycerin-α.β-dinitrat, „Dinitroglycerin F" $C_3H_6O_7N_2 = HO \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO_2$. *B.* Siehe unten bei Glycerin-α.α'-dinitrat. Entsteht auch durch Weiternitrierung von α- oder β-Mononitroglycerin (WILL, *B.* 41, 1119, 1121). — Öl, verhält sich in Geruch, Geschmack, Löslichkeit, Siedepunkt, Stoß- und Schlagempfindlichkeit wie die α.α'-Verbindung. Bleibt beim Abkühlen flüssig. Nimmt an feuchter Luft ca. 3% Wasser auf, ohne zu krystallisieren. — Wird durch Säuren unter Abspaltung von HNO_3 und teilweiser Weiteroxydation zersetzt. Alkalien verseifen; unter Umständen entsteht dabei Glycidnitrat $OC_3H_5 \cdot O \cdot NO_2$.

α.α'-Disalpetersäureester des Glycerins, Glycerin-α.α'-dinitrat, „Dinitroglycerin K" $C_3H_6O_7N_2 = O_2N \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO_2$. *B.* Entsteht neben dem α.β-Dinitrat, wenn man 100 g Glycerin unterhalb 20° zu 500 g einer Salpeterschwefelsäure tropfen läßt, welche in 100 Tln. 9 Tle. Wasser, sowie H_2SO_4 zu HNO_3 im Verhältnis 3:1 enthält; man rührt noch 10 Minuten, gießt dann in die 10fache Menge Wasser, trennt von geringen Mengen sich ölig abscheidenden Trinitrats und schüttelt die Säurelösung mit Äther aus. Die äther. Lösung wird durch Schütteln mit 5%iger Sodalösung neutralisiert und dann verdunstet; das verbleibende Gemisch der beiden Dinitrate wird mit wenig Wasser gewaschen und über H_2SO_4 getrocknet (WILL, *B.* 41, 1110; vgl. Zentralstelle f. wissensch.-techn. Unters., D. R. P. 181385; *C.* 1907 II, 116). Ein Gemisch der beiden Dinitrate wird auch erhalten, wenn man 10 Tle. Glycerin unter Kühlung zu 33 Tln. Salpetersäure (D: 1,50) tropfen läßt, das Reaktionsgemisch auf Eis gießt und mit Marmor neutralisiert (MIKOLAJCZAK; vgl.: WILL, *B.* 41, 1110). Auch durch Lösen von Glycerintrinitrat in Schwefelsäure und Verdünnen der Lösung mit Wasser wird ein Gemisch der beiden Dinitrate erhalten (WILL, *B.* 41, 1110; vgl. Zentralstelle f. wissensch.-techn. Unters., D. R. P. 175751; *C.* 1907 I, 439).

Zur Trennung der beiden isomeren Dinitrate verfährt man in folgender Weise: Das Dinitrat-Gemisch nimmt an der Luft ca. 3% Wasser auf. Wird nun eine Probe in diesem feuchten Zustand mit Kieselgur verrieben und auf 0° bis — 20° abgekühlt, so erstarrt sie krystallinisch. Bringt man nun das Roh-Dinitrat nach kurzer Luftlagerung mit Spuren der gefrorenen Probe in Berührung, so krystallisiert der Hauptanteil spontan; er wird durch Absaugen von dem ölig bleibenden Teil getrennt. Der krystallinische Teil ist krystallwasserhaltiges α.α'-Dinitrat $C_3H_6O_7N_2 + \frac{1}{2}H_2O$, der ölig bleibende Teil ist α.β-Dinitrat (WILL, *B.* 41, 1112, 1122).

Das Hydrat $C_3H_6O_7N_2 + \frac{1}{2}H_2O$ des α.α'-Dinitrats bildet wasserhelle Prismen. F: 26° (WILL, *B.* 41, 1113; vgl. CLAESSEN, D.R.P. 210990; *C.* 1909 II, 248). Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, schwerer in Benzol; schmeckt brennend. Das Krystallwasser, das beim Umkrystallisieren aus Alkohol, Äther oder Benzol festgehalten wird, entweicht beim Trocknen über H_2SO_4 oder an der Luft bei ca. 40°. Die wasserfreie Verbindung ist ein nicht krystallisierbares Öl; es wird beim Abkühlen zäh, bei ca. — 40° fest und erweicht bei ca. — 30° wieder. Siedet unter 15 mm Druck bei 146—148° unter geringer Zersetzung. D^{15}: 1,47. Die wasserfreie Verbindung steht bezüglich der Stoßempfindlichkeit dem Trinitrat nahe. Detoniert heftig beim Erhitzen. Nimmt in feuchter Luft usw. Wasser auf unter Bildung des krystallinischen Hydrates (WILL, *B.* 41, 1113). — Gibt beim Weiternitrieren Trinitrat. Wird durch Säuren zersetzt, durch Alkalien verseift; unter Umständen unter Bildung von Glycidnitrat.

Tetrasalpetersäureester des Diglycerins, „Tetranitrodiglycerin" $C_6H_{10}O_{13}N_4 = (O_2N \cdot O)_2C_3H_5 \cdot O \cdot C_3H_5(O \cdot NO_2)_2$. *B.* Aus Diglycerin und Salpeterschwefelsäure (WILL, *C.* 1906 II, 1000; CLAESSEN, D. R. P. 181754; *C.* 1907 II, 199). — Zähflüssiges Öl. Erstarrt nicht bei tiefer Temperatur. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungs-

mitteln. Explodiert durch Stoß etc. Eignet sich als Zusatz bei der Herstellung schwer gefrierbarer Sprengstoffe.

Trisalpetersäureester des Glycerins, Glycerintrinitrat, „Trinitroglycerin", „Nitroglycerin" $C_3H_5O_9N_3 = O_2N\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot CH_2\cdot O\cdot NO_2$ (zur Zusammensetzung vgl.: HAG, MASSON, *J.* 1885, 1176; PELLET, *J.* 1885, 1176). *Literatur:* R. ESCALES, Nitroglycerin und Dynamit [Leipzig 1908].

B. Beim Lösen von Glycerin in Salpeterschwefelsäure (SOBRERO, *A.* 64, 398; WILLIAMSON, *A.* 92, 305). — *Darst.* Man läßt Glycerin in ein Gemisch von konz. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure („Mischsäure") bei etwa 10° eintropfen; nach erfolgter Nitrierung überläßt man das Gemisch der Ruhe. Das als Ölschicht oberhalb der Abfallsäure abgeschiedene Nitroglycerin wird dann durch Waschen mit Wasser und Sodalösung gereinigt. Ausführliche Beschreibung der technischen Darstellung s. bei ESCALES, „Nitroglycerin und Dynamit" [Leipzig 1908], S. 69 ff. Für ältere Angaben vgl. z. B.: CHAMPION, *C. r.* 73, 1151; BOUTMY, FAUCHER, *C. r.* 83, 787; *Bl.* [2] 27, 383; HAY, *J.* 1885, 1175.

In reinem Zustande ist Trinitroglycerin eine farblose und geruchlose ölige Flüssigkeit von anfangs süßlichem, später brennendem Geschmack. Beim Abkühlen erstarrt es, neigt aber zum Beharren in unterkühltem Zustande. Beim Erstarren geht es je nach den Bedingungen in eine labile glasige Modifikation vom Schmelzpunkt 2,8—2,9° und Erstarrungspunkt 2,0—2,2° oder in eine stabile krystallisierte Modifikation vom Schmelzpunkt 13,1—13,2° und Erstarrungspunkt 12,5° über (KAST, *C.* 1906 II, 948). Spezifische Wärme und Schmelzwärme: NAUCKHOFF, *Z. Ang.* 18, 18. Siedet nicht bei 185°, verflüchtigt sich aber schon bei 160° unter 15 mm (LOBRY DE BRUYN, *R.* 14, 133). Spez. Gew.: 1,6144 bei 4°, 1,6009 bei 15°, 1,5910 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 55, 685). 1 g löst sich in etwa 800 ccm Wasser, in 4 ccm absol. Alkohol, in 18 ccm Methylalkohol, in 120 ccm CS_2, kaum in Glycerin (HAY). Mischt sich mit Äther, $CHCl_3$, Eisessig und Phenol. In warmem Alkohol ist es bedeutend löslicher als in kaltem (CHAMPION, *Z.* 1871, 351). Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 55, 686.

Trinitroglycerin ist in reinem Zustande beständig (HAY, *J.* 1885, 1175). Schlecht gewaschenes Nitroglycerin zersetzt sich freiwillig unter Bildung von Oxalsäure, Glycerinsäure, HNO_3 (MÜLLER, WARREN, DE LA RUE, *A.* 109, 122). Nitroglycerin explodiert heftig durch Stoß oder Schlag (DE VRY, *J.* 1855, 626). Die Explosion des Trinitroglycerins erfolgt auch beim Erhitzen auf 257° (CHAMPION, *Z.* 1871, 351). Über die Empfindlichkeit des Nitroglycerins gegen Einflüsse, welche die Detonation auslösen, die Detonationsgeschwindigkeit, Wärme- und Druckentwicklung bei der Explosion usw. vgl. das oben zitierte Werk von ESCALES, S. 156 ff. Bei der Zersetzung durch Erwärmen im CO_2-Strom entweicht der Stickstoff ausschließlich in Form von NO_2 (ROBERTSON, *Chem. N.* 99, 289; *Soc.* 95, 1241; *C.* 1909 II, 1316). In dünner Schicht ausgegossenes Trinitroglycerin brennt nur schwer und unvollständig (GORUP-BESANEZ, *A.* 157, 289). Bringt man einen Tropfen Trinitroglycerin auf eine mäßig heiße Eisenplatte, so verdampft es ohne Geräusch; ist die Platte rotglühend, so entzündet sich das Trinitroglycerin und brennt ebenfalls ohne Geräusch ab; ist die Platte indessen nicht rotglühend, aber doch so heiß, daß das Trinitroglycerin sofort ins Kochen kommt, so zersetzt es sich unter Detonation (KOPP, *C. r.* 63, 190; GORUP-BESANEZ, *A.* 157, 290). In absol. Alkohol oder Holzgeist gelöstes Nitroglycerin explodiert nicht. — Bei der Verseifung mit alkoholischem Alkali entstehen Alkalinitrit und Alkalinitrat. Die Zersetzung erfolgt annähernd nach der Gleichung $C_3H_5O_9N_3 + 5KOH = KNO_3 + 2KNO_2 + KCHO_2 + KC_2H_3O_2 + 3H_2O$ (HAY, *J.* 1885, 1173). Glycerin tritt nicht als Verseifungsprodukt auf (CARLSON, *B.* 40, 4192). Bei 70° werden 67°/₀ zu Nitrit verseift. Führt man die Verseifung in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd aus, so wird pro 1 Mol. entstehendes $NaNO_3$ ca. 1 Mol. Sauerstoff entwickelt (CARLSON). Erfolgt die Verseifung durch Ätzalkali bei Gegenwart von Phenylmercaptan, so tritt Glycerin als Verseifungsprodukt auf und das Phenylmercaptan wird in Diphenyl-disulfid übergeführt (KLASON, CARLSON, *B.* 39, 2753; *C.* 1907 II, 1226). Auch durch K_2S, KHS und CaS wird Trinitroglycerin in Glycerin zurückverwandelt (BLOXAM, *J.* 1883, 858). Geschwindigkeit der Verseifung durch Baryt: SILBERRAD, FARMER, *Soc.* 89, 1759. Jodwasserstoffsäure (spez. Gew.: 1,5) zerlegt in Glycerin und Stickoxyd (MILLS, *J.* 1864, 494). Verhalten zu H_2SO_4 und zu HNO_3, sowie zu Nitriergemischen verschiedener Zusammensetzung: NATHAN, RINTOUL, *C.* 1908 II, 496; GÖPNER, *Ch. I.* 31, 576.

Trinitroglycerin ist giftig; der Dampf erzeugt heftige Kopfschmerzen (vgl. SCHUCHARDT, *J.* 1866, 525).

Verwendung. Trinitroglycerin bildet den wesentlichen Bestandteil wichtiger Sprengstoffe. Für die Verwertung als Sprengmittel war NOBELS Gedanke epochemachend, es durch feste Körper aufsaugen zu lassen und so das wegen seines flüssigen Aggregatzustandes unhandliche Trinitroglycerin in feste Sprengstoffe umzuformen. Man bezeichnet solche Präparate als Dynamite. Unter ihnen wird besonders der Gurdynamit (aus 75°/₀ Trinitroglycerin und 25°/₀ Kieselgur) viel gebraucht. Näheres über Dynamite vgl. in dem oben zitierten Werke von ESCALES, S. 195 ff.

Bestimmung von Nitroglycerin in Dynamit: Man übergießt 0,35 g der Substanz mit 5 ccm konz. Schwefelsäure in einem besonderen Apparate, der sofort ganz mit Quecksilber angefüllt wird. Es bildet sich Stickoxyd, das man dem Volumen nach bestimmt (Hempel, *Fr.* **20**, 85; **26**, 314; Hess, *Fr.* **22**, 123). Modifikation des Hempelschen Apparates: Hampe, *Fr.* **23**, 575. — Bestimmung in Sprengstoffen durch Extraktion mit Äther, Verseifung mit Natriumalkoholat, Reduktion der Verseifungsprodukte zu NH_3 und Titration des letzteren: Silberrad, Phillips, Merriman, *Chem. N.* **94**, 80; *Z. Ang.* **19**, 1601.

Monophosphorigsäureester des Glycerins, Glycerinphosphorige Säure $C_3H_9O_5P$ $= HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot PO_2H_2$ oder $HO\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot PO_2H_2)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Äquimolekulare Mengen Glycerin und phosphorige Säure werden im Vakuum von 15 mm auf 125° 10 Stdn. lang erhitzt (Carré, *C. r.* **133**, 882; *A. ch.* [8] **5**, 415; vgl. A. u. L. Lumière, Perrin, *C. r.* **133**, 643; Carré, *Bl.* [3] **27**, 267). — $Ca(C_3H_8O_5P)_2$. — $Ba(C_3H_8O_5P)_2$. Sehr leicht löslich in Wasser, absorbiert an feuchter Luft 3 Mol. H_2O.

Bis-phosphorigsäureester des Glycerins $C_3H_{10}O_7P_2 = HO\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot PO_2H_2)\cdot CH_2\cdot O\cdot PO_2H_2$ oder $H_2O_2P\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot PO_2H_2$. *B.* Durch Zers. des Glycerinphosphorigsäureesters $C_3H_5O_3P$, welcher bei der Einw. von PCl_3 auf Glycerin in Äther entsteht, mit kaltem Wasser (Carré, *C. r.* **136**, 1457).

Halbphosphorsäureester des Glycerins, Phosphorsäure-β.β-diglycerinester, β.β-Diglycerin-phosphorsäure $C_6H_{15}O_8P = [(HO\cdot CH_2)_2CH\cdot O]_2PO\cdot OH$. *B.* Man läßt äquivalente Mengen Glycerin-α-dichlorhydrin und Phosphorylchlorid $2^3/_4$ Std. sieden und kocht dann mit Kalkmilch (Tutin, Hann, *Soc.* **89**, 1754). — $Ca(C_6H_{14}O_8P)_2 + 13\,H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F: 249—250°. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Wasser, Chloroform und Benzol, unlöslich in Petroläther. Liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure das Ca-Salz der Glycerin-β-phosphorsäure.

α-Monophosphorsäureester des Glycerins, Glycerin-α-phosphorsäure $C_3H_9O_6P$ $= HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot PO(OH)_2$. *B.* Man erhitzt Glycerin-β-dichlorhydrin und $1^1/_2$ Mol.-Gew. krystallisierter Phosphorsäure 8 Std. auf 150—155° und kocht dann mit Kalkmilch (T., H., *Soc.* **89**, 1752). — Ca-Salz. Farblose Krystalle. — $BaC_3H_7O_6P + {}^1/_2H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Leichter löslich in kaltem als in heißem Wasser. 6,6122 g gesättigter wäßriger Lösung von 17° enthalten 0,2484 g.

β-Monophosphorsäureester des Glycerins, Glycerin-β-phosphorsäure $C_3H_9O_6P$ $= HO\cdot CH_2\cdot CH[O\cdot PO(OH)_2]\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Das Ca-Salz entsteht aus dem Ca-Salz des Phosphorsäure-β.β-diglycerinesters $[(HO\cdot CH_2)_2CH\cdot O]_2PO\cdot OH$ in Wasser beim Kochen mit $^2/_3$ der zur Bindung des Kalkes nötigen Menge H_2SO_4 (Tutin, Hann, *Soc.* **89**, 1755). — $BaC_3H_7O_6P + H_2O$. Weißes amorphes Pulver. 9,9378 g der gesättigten wäßr. Lösung von 17° enthalten 0,2702 g.

Natürliche Glycerinphosphorsäure $C_3H_9O_6P$ (vielleicht Gemisch von aktiver Glycerin-α-phosphorsäure und Glycerin-β-phosphorsäure). Zur Konstitution vgl.: Willstätter, Lüdecke, *B.* **37**, 3753; Power, Tutin, *Soc.* **87**, 250; Tutin, Hann, *Soc.* **89**, 1751. Nach Tutin, Hann scheint die natürliche Glycerinphosphorsäure ein Gemisch von Glycerin-α- und -β-phosphorsäure zu sein; jedoch kann bei Umkrystallisieren der Salze eine Trennung in die Komponenten nicht beobachtet werden. Das Verhältnis der α- zur β-Säure ist in der natürlichen Glycerinphosphorsäure ein anderes als bei der synthetischen Glycerinphosphorsäure (s. u.).

V. In kleiner Menge im normalen Menschenharn (Sotnitschewsky, *H.* **4**, 214). Bei der Hydrolyse von Lecithin oder Kephalin mit Barytwasser (Thudichum, Kingzett, *Soc.* **30**, 20; vgl. Willstätter, Lüdecke, *B.* **37**, 3755). — Ist optisch aktiv, wird aber bei der Überführung in die Erdalkalisalze teilweise racemisiert (Willstätter, Lüdecke, *B.* **37**, 3754). Wird von verd. Chlorwasserstoffsäure oder verd. Natronlauge bei 37° nicht hydrolysiert (Plimmer, Scott, *Soc.* **93**, 1705). — $CaC_3H_7O_6P + {}^3/_4H_2O$. Krystalle; wird in der Wärme wasserfrei. 100 g gesättigter wäßr. Lösung enthalten bei 18° 2,62 g wasserfreies Salz. Ist in wäßr. Lösung linksdrehend. — $BaC_3H_7O_6P + {}^1/_2H_2O$. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol. Ist in wäßr. Lösung linksdrehend (W., L.). — $PbC_3H_7O_6P$ (Th., K.).

Das Bariumsalz der vollständig racemisierten natürlichen Glycerinphosphorsäure wurde von Tutin, Hann (*Soc.* **89**, 1750) durch Kochen von Lecithin mit Barytwasser dargestellt. Es krystallisiert aus Wasser in Blättchen von der Zusammensetzung $BaC_3H_7O_6P + {}^1/_2H_2O$; es löst sich bei 17° in 13,9 Tln. Wasser.

Synthetische Glycerinphosphorsäure $C_3H_9O_6P$ (vielleicht Gemisch von Glycerin-α-phosphorsäure und Glycerin-β-phosphorsäure, jedoch nicht identisch mit der vollständig

racemisierten natürlichen Glycerinphosphorsäure). Vgl. die Bemerkung bei der natürlichen Glycerinphosphorsäure.

B. Aus Glycerin beim Erhitzen mit Phosphorsäure oder Phosphorsäueranhydrid (PELOUZE, *J. pr.* **36**, 257; PORTES, PRUNIER, *Bl.* [3] **13**, 96; ADRIAN, TRILLAT, *C.* **1898** I, 215; GUÉDRAS, *C.* **1899** II, 629; POWER, TUTIN, *Soc.* **87**, 251). Über den Verlauf der Veresterung von Phosphorsäure durch Glycerin vgl.: ADRIAN, TRILLAT, *Bl.* [3] **19**, 268; IMBERT, BELUGOU, *Bl.* [3] **21**, 935; CARRÉ, *C. r.* **137**, 1070. Das Natriumsalz der Glycerinphosphorsäure entsteht beim Erhitzen von Glycerin mit Mononatriumphosphat, Natriummetaphosphat oder mit Metaphosphorsäure und entwässertem Dinatriumphosphat (WÜLFING, D. R. P. 205579; *C.* **1909** I, 416). Aus Mononatriumphosphat und Glycerin (Etabl. POULENC FRÈRES, D. R. P. 208700, *C.* **1909** I, 1520). — Die freie Säure läßt sich nicht aus ihrem Baoder K-Salze durch Einw. einer Mineralsäure gewinnen; es findet dabei Abspaltung von Phosphorsäure statt (ADRIAN, TRILLAT, *C.* **1898** I, 907; *Bl.* [3] **19**, 266). Man erhält sie aber, wenn man das Bleisalz mit H_2S zersetzt und die filtrierte Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur über H_2SO_4 einengt. Die Konzentration darf dabei nicht über den der Zusammensetzung $C_3H_9O_6P + {}^1/_2H_2O$ entsprechenden Wassergehalt getrieben werden (CARRÉ, *C. r.* **138**, 47; *A. ch.* [8] **5**, 372). Die so erhaltene Säure ist ein farbloser Sirup (D^{14}: 1,59), der bei —20° glasig und pulverisierbar, bei gewöhnlicher Temperatur aber wieder flüssig wird. Löslich in absol. Alkohol. Mol. Leitfähigkeit bei 25°: CARRÉ, *C. r.* **141**, 765; *Bl.* [3] **33**, 1315. Neutralisationswärme: IMBERT, BELUGOU, *C. r.* **125**, 1041. Bei der Neutralisation mit Alkali verhält sich die Glycerinphosphorsäure gegen Helianthin wie eine einbasische, gegen Phenolphthalein wie eine zweibasische Säure (IMBERT, ASTRUC, *C. r.* **125**, 1039). — Einw. des elektrischen Gleichstromes: NEUBERG, *Bio. Z.* **17**, 279. Beim Erhitzen mit Wasser auf 88° wird Glycerinphosphorsäure ebenso schnell zersetzt wie Methyl- und Allyl-Phosphorsäure (CAVALIER, POUGET, *Bl.* [3] **21**, 364).

Salze. Die sauren Salze lassen sich nicht in reiner Form abscheiden, sondern gehen in ein Gemisch von neutralem Salze und freier Glycerinphosphorsäure über (CARRÉ, *Bl.* [3] **31**, 805; [4] **5**, 109; vgl. dazu SELF, *C.* **1908** II, 496). — $Li_2C_3H_7O_6P$. Blättchen mit ca. ${}^3/_4H_2O$. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, mäßig in warmem (POWER, TUTIN, *Soc.* **87**, 253). — Na-Salz. Blättchen (P., T.). — $CaC_3H_7O_6P$ (zur Zusammensetzung vgl. ADRIAN, TRILLAT, *C.* **1898** I, 214; POWER, TUTIN, *Soc.* **87**, 256). *Darst.:* PORTES, PRUNIER, *Bl.* [3] **13**, 96; ADRIAN, TRILLAT, *C.* **1898** I, 215; GUÉDRAS, *C.* **1899** II, 626. Fällt beim Erhitzen seiner wäßr. Lösung in mikroskopischen Nädelchen aus, die an der Luft allmählich in den amorphen Zustand übergehen. 100 Tle. wäßr. Lösung enthalten bei 16°: 7,9, bei 36°: 4,4, bei 51°: 2,3, bei 77°: 1,3, bei 86°: 1,25 und bei 100°: 1,15 Tle. des Ca-Salzes (C., P., *Bl.* [3] **21**, 364). Nach POWER, TUTIN, *Soc.* **87**, 252 löst sich 1 Tl. des Ca-Salzes bei 16° in 22,4, bei 25° in 25,2, bei 100° in 108,6 Tln. Wasser. Die gesättigte Lösung läßt demnach beim Erhitzen das Salz wieder ausfallen (Methode zur Befreiung des Handelsproduktes von Glycerin und H_3PO_4). Kochen der wäßr. Lösung zersetzt das Salz nicht (ADRIAN, TRILLAT, *C.* **1898** I, 131, 214). Über Bestimmung des Gehaltes an P_2O_5 vgl.: ASTRUC, *C.* **1898** I, 519. Glycerinphosphorsaures Calcium findet therapeutische Verwendung. — $SrC_3H_7O_6P$. Körniges Pulver aus heißem Wasser. In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem Wasser (P., T., *Soc.* **87**, 253). — $BaC_3H_7O_6P + {}^1/_2H_2O$. Körniges Pulver; 1 g löst sich in 53,7 g Wasser von 17° (TUTIN, HANN, *Soc.* **89**, 1757). — $ZnC_3H_7O_6P + {}^1/_2H_2O$. Farblose Platten. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser. Wird bei 125° unlöslich in Wasser (P., T., *Soc.* **87**, 254). — $MnC_3H_7O_6P + 3H_2O$. Hellrosa Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem, sehr wenig in heißem Wasser (P., T., *Soc.* **87**, 254).

„Glycerinphosphorsäuretriester" $(C_3H_5O_4P)_x$ [von CARRÉ (*C. r.* **138**, 49; *A. ch.* [8] **5**, 383) $CH_2—O\diagdown$ · $CH—O—$PO · $CH_2—O\diagup$ formuliert]. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Glycerin und Phosphorsäure im Vakuum der Quecksilberluftpumpe (CARRÉ, *C. r.* **138**, 49; *A. ch.* [8] **5**, 383). — Schwammige harte Masse. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton usw.

„Glycerinarsenigsäuretriester" $(C_3H_5O_3As)_x$ [von PICTET, BON (*Bl.* [3] **33**, 1143) $CH_2—O\diagdown$ · $CH—O—$As · $CH_2—O\diagup$ formuliert]. *B.* Beim Erhitzen von (1 Mol.-Gew.) As_2O_3 mit (2 Mol.-Gew.) Glycerin auf 250° (JACKSON, *J.* **1884**, 931). Aus Essigarsenigsäureanhydrid und Glycerin (PICTET, BON, *Bl.* [3] **33**, 1143). — Glasig, sehr zerfließlich. Zersetzt sich oberhalb 290°

(J.). Kp_{30}: 150° (P., B.). Leicht löslich in Glycerin, löslich in Alkohol. Wird durch Wasser leicht verseift.

Über **Glycerinarsensäure** vgl.: AUGER, *C. r.* **134**, 238; SPIEGEL, D. R. P. 138754; *C.* **1903 I**, 546.

Halbborsäureester des Glycerins, Borsäure-diglycerinester $C_6H_{15}O_7B = [(HO)_2C_3H_5\cdot O]_2B\cdot OH$. *B.* Durch Kochen des festen Glycerinbromhydrins (F: 227—230°) mit Borsäure und wäßr. K_2CO_3-Lösung (WOHL, NEUBERG, *B.* **32**, 3491). — $KC_6H_{14}O_7B$. Krystalle; wird aus der wäßr. Lösung durch Äther ausgeschüttelt.

„Borsäureglycerintriester" $(C_3H_5O_3B)_x$. Beim Erhitzen von Glycerin mit Borsäureanhydrid (SCHIFF, BECHI, *Z.* **1866**, 147; vgl. COUNCLER, *J. pr.* [2] **18**, 380). — Glasige, gelbe Masse. Sehr hygroskopisch. Wird durch warmes Wasser leicht zersetzt. Alkohol ist bei 100° ohne Wirkung.

Thioderivate des Glycerins.

Monothioglycerin $C_3H_8O_2S = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot SH$. *B.* Glycerin-α-monochlorhydrin wird mit einer Lösung von (2 Mol.-Gew.) Kaliumhydrosulfid in dem doppelten Gewichte Alkohol eine halbe Stunde lang gekocht (CARIUS, *A.* **124**, 222). — Sehr zähflüssig. Spez. Gew.: 1,295 bei 14,4°. In allen Verhältnissen löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, sehr wenig löslich in Wasser. Verdünnte Salpetersäure oxydiert zu Dioxypropansulfonsäure. — $Hg(C_3H_7O_2S)_2$. Weißes Pulver. Schmilzt bei 50—60°. — $Pb(C_3H_7O_2S)_2$. Gelber Niederschlag. Erweicht bei etwa 80°.

Dithioglycerin $C_3H_8OS_2 = HS\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot SH$. *B.* Aus Glycerin-α.α'-dichlorhydrin und (4 Mol.-Gew.) KHS (CARIUS, *A.* **124**, 231). — Zähflüssig. Spez. Gew.: 1,342 bei 14,4°. Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol. Unlöslich in Äther, kaum löslich in Wasser, leicht in Kalilauge und daraus durch Kohlensäure fällbar. Zerfällt bei 130° in Schwefelwasserstoff und $C_6H_{12}OS_3$. Verdünnte Salpetersäure oxydiert zu einer Säure $C_6H_{12}O_{10}S_3$ (s. u.). — $HgC_3H_6OS_2$. Weiß, schmilzt gegen 90°. — $PbC_3H_6OS_2$. Gelbes Pulver.

Säure $C_6H_{12}O_{10}S_3$. *B.* Bei der Oxydation von Dithioglycerin $C_3H_8OS_2$ mit verdünnter Salpetersäure (CARIUS, *A.* **124**, 234). — Zerfließliches Gummi. Die Salze sind meist zerfließlich. Das Bariumsalz gibt mit überschüssigem PCl_5: Trichlorhydrin, $SOCl_2$, $POCl_3$ usw. Die freie Säure wird von verdünnter Salpetersäure zu Schwefelsäure, Oxalsäure und Dioxypropansulfonsäure oxydiert. $BaC_6H_{10}O_{10}S_3$. — $CuC_6H_{10}O_{10}S_3$. — $PbC_6H_{10}O_{10}S_3$. Nadeln.

Trithioglycerin $C_3H_8S_3 = HS\cdot CH_2\cdot CH(SH)\cdot CH_2\cdot SH$. *B.* Aus Glycerintrichlorhydrin und alkoholischem Kaliumhydrosulfid (C., *A.* **124**, 236). — Spez. Gew.: 1,391 bei 14,4°. Ziemlich leicht löslich in absolutem Alkohol, daraus durch Äther und Wasser fällbar. Zerfällt bei 140° in Schwefelwasserstoff und Dithioglycid $C_3H_6S_2$. — $Ag_3C_3H_5S_3$. Gelblich. — $Cu_3(C_3H_5S_3)_2$. Schmutzig blaugrün. — $Pb_3(C_3H_5S_3)_2$. Gelb.

2. Alkohole $C_4H_{10}O_3$, Butenylglycerine.

1. ***Butantriol-(1.2.3), α.β.γ-Trioxy-butan, α-(C)-Methyl-glycerin*** $C_4H_{10}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Kochen des Bromadditionsproduktes des Crotylalkohols mit Wasser (LIEBEN, ZEISEL, *M.* **1**, 832). — Süß schmeckende, dicke Flüssigkeit. Kp: 172—175° bei 27 mm. — Liefert mit Jod und Phosphor Crotyljodid $CH_3\cdot CH\!:\!CH\cdot CH_2I$ und mit HI sekundäres Butyljodid. Beim Erhitzen mit Oxalsäure entsteht wahrscheinlich Crotylalkohol.

4-Chlor-butantriol-(1.2.3), α-(C)-[Chlormethyl]-glycerin, Erythritchlorhydrin $C_4H_9O_3Cl = CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. Flache Nadeln. F: 65—66° (HENNINGER, *A. ch.* [6] **7**, 227). Löslich in Alkohol, unlöslich in absol. Äther.

2. ***Butantriol-(1.2.4), α.β.δ-Trioxy-butan*** $C_4H_{10}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei der Oxydation von Allylcarbinol mit $KMnO_4$ (WAGNER, *B.* **27**, 2437). — Hygroskopischer Sirup. Kp_{18}: 190—191°. Schmeckt gleichzeitig süß und brennend.

δ-Monomethyläther, α.β-Dioxy-δ-methoxy-butan $C_5H_{12}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch längeres Kochen von $CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$ mit Wasser, neben β-Oxytetrahydrofuran, $\overline{CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O}$ (PARISELLE, *C. r.* **149**, 295). — Kp_{12}: 121°. D^0: 1,11. n_D^{20}: 1,448. — Geht, wenn es bei 110—115° mit HBr-Gas gesättigt wird, in 1.4-Dibrom-butanol-(2) über.

a-Monoäthyläther, *β.δ*-Dioxy-*a*-äthoxy-butan $C_6H_{14}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus Äthoxyacetaldol $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CHO$ in Wasser mittels Aluminiumamalgams (EISSLER, POLLAK, *M.* **27**, 1143). — Schwach gelbes Öl. Kp: 210°.

3. *2-Methylol-propandiol-(1.3), Trimethylol-methan* $C_4H_{10}O_3 = HC(CH_2 \cdot OH)_3$.

2-Nitro-2-methylol-propandiol-(1.3), „Nitroisobutylglycerin" $C_4H_9O_5N = O_2N \cdot C(CH_2 \cdot OH)_3$. *B.* Beim Eintragen von wenig $KHCO_3$ in ein abgekühltes Gemisch aus Formaldehyd und Nitromethan (HENRY, *Bl.* [3] **13**, 1001). Aus Nitroäthylalkohol $O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ und 40%iger Formaldehydlösung bei Gegenwart von etwas K_2CO_3 (HENRY, *C.* **1899** I, 1154). — Nadeln oder Prismen. F: 158—159°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Äther. — Gibt in saurer Lösung reduziert 2-Amino-2-methylol-propandiol-(1.3), in neutraler 2-Hydroxylamino-2-methylol-propandiol-(1.3) (PILOTY, RUFF, *B.* **30**, 1657).

4. *Trioxy-methylpropan* von ungewisser Hydroxylstellung $C_4H_{10}O_3 = C_4H_7(OH)_3$. *B.* Aus Isobutyljodid und Chlor entsteht ein Trichlorbutan $C_4H_7Cl_3$, das beim Erhitzen mit Wasser auf 170° den Alkohol $C_4H_{10}O_3$ liefert (PRUNIER, *Bl.* [2] **42**, 261). — Kp: 240° bei 18 mm.

3. Alkohole $C_5H_{12}O_3$, Pentenylglycerine.

1. *Pentantriol-(1.2.3), a.β.γ-Trioxy-pentan, a-(C)-Äthyl-glycerin* $C_5H_{12}O_3 = C_2H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Bei der Oxydation von Äthylvinylcarbinol mit $KMnO_4$ (WAGNER, *B.* **21**, 3349). — Sirup. Kp: 192° bei 63,3 mm. Spez. Gew.: 1,0851 bei 34°/0°. Mischbar mit Wasser und Alkohol, löslich in Äther. Schmeckt süß.

2. *Pentantriol-(1.2.4), a.β.δ-Trioxy-pentan* $C_5H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Bei der Oxydation von Methylallylcarbinol durch $KMnO_4$ (WAGNER, *B.* **21**, 3351). — Kp: 180° bei 27 mm. Spez. Gew.: 1,135 bei 0°, 1,120 bei 22°/0°.

3. *Pentantriol-(2.3.4), β.γ.δ-Trioxy-pentan, a.γ-(C)-Dimethyl-glycerin* $C_5H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von Penten-(2)-ol-(4) mit $KMnO_4$ (REIF, *B.* **41**, 2740, 2741). — Kp: 244—246°. Löslich in Alkohol und Wasser. Schmeckt etwas bitter.

4. *2-Methyl-butantriol-(1.2.3), a.β.γ-Trioxy-β-methyl-butan, a.β-(C)-Dimethyl-glycerin* $C_5H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen des Reaktionsproduktes aus Tiglylalkohol $CH_3 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$ und Brom mit Wasser (LIEBEN, ZEISEL, *M.* **7**, 68). — Sehr dicke Flüssigkeit. Kp: 163,4—165,4° (korr.) bei 30 mm. Mischt sich mit Wasser.

5. *2-Methylol-butandiol-(1.2), β-(C)-Äthyl-glycerin* $C_5H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_2 \cdot OH)_2$. *B.* Bei der Oxydation von *β*-Äthylallylalkohol $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_2 \cdot OH):CH_2$ in 1%iger Lösung mit Kaliumpermanganat (KONDAKOW, Ж. **23**, 186). — Sirup. Kp: 186° bis 189° bei 68 mm. Spez. Gew.: 1,1515 bei 19°. — Bei der Oxydation mit Permanganat entstehen Acetaldehyd, Propionaldehyd, Glyoxal, Essigsäure, Propionsäure und Oxalsäure.

a.γ-Diäthyläther $C_9H_{20}O_3 = C_2H_5 \cdot C(OH)(CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Propionsäureäthylester und $ClCH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ bei Gegenwart von Mg, das durch etwas $HgCl_2$ aktiviert ist, in Äther (SOMMELET, *A. ch.* [8] **9**, 540; *Bl.* [4] **1**, 400). — Kp_{20}: 84—86°; Kp_{768}: 195° (korr.). $D_4^{18,5}$: 0,9503. — Liefert beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure *a*-Äthylacrolein (S., *A. ch.* [8] **9**, 562; *Bl.* [4] **1**, 410).

6. *2-Methylol-butandiol-(1.3)* $C_5H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_2 \cdot OH)_2$.

2-Nitro-2-methylol-butandiol-(1.3) $C_5H_{11}O_5N = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C(NO_2)(CH_2 \cdot OH)_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Formaldehyd, gelöst in Wasser, 1 Mol.-Gew. 1-Nitropropanol-(2) und wenig K_2CO_3 (HENRY, *Bl.* [3] **15**, 1224). — Nadeln. F: 125—126°. Löslich in Wasser und Alkohol, kaum löslich in Äther.

7. *2-Methyl-2-methylol-propandiol-(1.3), Methyl-trimethylol-methan, „Pentaglycerin"* $C_5H_{12}O_3 = CH_3 \cdot C(CH_2 \cdot OH)_3$. *B.* Man erhitzt ein Gemisch aus 20 g Propionaldehyd, 80 g Formaldehydlösung (von 40%), 900 g Wasser und 50 g (in 2 Tln. Wasser) gelöschtem Kalk auf 100° und fällt den Kalk durch Oxalsäure genau aus (HOSAEUS, *A.* **276**, 76). Aus 2-Methyl-2-methylol-propanol-(3)-al-(1) durch Reduktion mit Aluminiumamalgam, sowie bei der Einw. von alkoh. Kali (KOCH, ZERNER, *M.* **22**, 445, 452). — Nadeln (aus absolutem Alkohol). F: 199°. Sublimiert unzersetzt. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther. — Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Ameisensäure und Essigsäure.

Chlormethyl-trimethylol-methan, Pentaerythrit-monochlorhydrin $C_5H_{11}O_3Cl = CH_2Cl \cdot C(CH_2 \cdot OH)_3$. *B.* Beim Erhitzen von Pentaerythrit mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure auf 120—180°, neben anderen Produkten (Fecht, *B.* **40**, 3888). — F: 141°. Kp_{12}: 190°. Löslich in Wasser.

4. Alkohole $C_6H_{14}O_3$, Hexenylglycerine.

1. ***Hexantriol-(1.2.4), α.β.δ-Trioxy-hexan*** $C_6H_{14}O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 16 g Äthylallylcarbinol und 17 g $KMnO_4$ (in 1%iger Lösung) (Fournier, *Bl.* [3] **13**, 121). — Dickflüssig. Kp_{30}: 190—192°.

2. ***Hexantriol-(1.2.5), α.β.ε-Trioxy-hexan*** $C_6H_{14}O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Das Triacetat entsteht aus $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ und Silberacetat; das freie Hexantriol-(1·2·5) gewinnt man aus dem Triacetat durch Kochen mit PbO und Wasser (Markownikow, Kablukow, Ж. **13**, 355; *B.* **14** Ref., 1711). Durch Reduktion des Methyl-[γ.δ-Dioxybutyl]-ketons mit Natriumamalgam + Wasser (Traube, Lehmann, *B.* **34**, 1982). — Kp_{10}: 181° (M., K.); Kp_{12}: 178° (T., L.). Spez. Gew.: 1,1012 bei 0°. Mit Wasser und Alkohol mischbar, unlöslich in Äther (M., K.). Schmeckt süß (T., L.). — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 120° Hexylen (Kp: 69°) (M., K.).

3. ***Hexantriol-(2.3.4), β.γ.δ-Trioxy-hexan, α-(C)-Methyl-α'-(C)-äthyl-glycerin*** $C_6H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von Hexen-(2)-ol-(4) mit $KMnO_4$ (Reif, *B.* **41**, 2740, 2742). — Dicke gelbliche Flüssigkeit. Kp: 256—257°. Löslich in Wasser und Alkohol.

4. ***2-Methyl-pentantriol-(1.2.3), α.β.γ-Trioxy-β-methyl-pentan, β-(C)-Methyl-α-(C)-äthyl-glycerin*** $C_6H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen des Bromadditionsproduktes des β-Methyl-γ-äthyl-allylalkohols $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CBr(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$ mit 30 Tln. Wasser (Lieben, Zeisel, *M.* **4**, 41). — Dicke Flüssigkeit. Kp: 170—176° bei 53 mm. — Liefert mit HI ein bei 154—160° siedendes Hexyljodid.

5. ***2-Methyl-pentantriol-(2.4.5), β.δ.ε-Trioxy-β-methyl-pentan*** $C_6H_{14}O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Bei längerem Stehen des Dibromids von Dimethylallylcarbinol mit Barytwasser in der Kälte (Orlow, *A.* **233**, 358). Aus dem Additionsprodukt von HOCl an Dimethylallylcarbinol und KOH (Orlow, Reformatski, *J. pr.* [2] **40**, 399). — Dickflüssig. Kp: 164,5—165,5° bei 17—18 mm, 190—192° bei 48—50 mm (O.), 198° bei 60—65 mm (R.). Spez. Gew.: 1,0936 bei 0° (O.). Schmeckt süßlich. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Bei der Oxydation durch Salpetersäure entsteht 2-Methyl-pentandiol-(2.4)-säure-(5) $C_6H_{12}O_4$ (R.). Wird von Chamäleon zu β-Oxy-isovaleriansäure oxydiert (R.).

6. ***2-Methylol-pentandiol-(1.2), β-(C)-Propyl-glycerin*** $C_6H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_2 \cdot OH)_2$.

α.α'-Diäthyläther $C_{10}H_{22}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Buttersäureäthylester und $ClCH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ bei Gegenwart von Mg und etwas $HgCl_2$ in Äther (Sommelet, *A. ch.* [8] **9**, 543; *Bl.* [4] **1**, 402). — Farblose, etwas ölige Flüssigkeit. Kp_{16}: 97°; Kp: 210°. D_4^{14}: 0,9195. — Liefert beim Erhitzen mit wasserfreier Ameisensäure α-Propyl-acrolein (S., *A. ch.* [8] **9**, 563; *Bl.* [4] **1**, 411).

7. ***2-Methylol-pentandiol-(1.3)*** $C_6H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_2 \cdot OH)_2$.

2-Nitro-2-methylol-pentandiol-(1.3) $C_6H_{13}O_5N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C(NO_2)(CH_2 \cdot OH)_2$. *B.* Aus Formaldehydlösung, 1-Nitrobutanol-(2) und wenig K_2CO_3 (Henry, *Bl.* [3] **15**, 1224). — F: 111—112°.

5. Alkohole $C_7H_{16}O_3$, Heptenylglycerine.

1. ***Heptantriol-(1.4.7), α.δ.η-Trioxy-heptan*** $C_7H_{16}O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$.

Dimethyläther, δ-Oxy-α.η-dimethoxy-heptan $C_9H_{20}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Äthylformiat auf 2 Mol.-Gew. der Mg-Verbindung des γ-Jod-α-methoxy-propans, neben anderen Produkten (Hamonet, *C. r.* **141**, 1244). — Farblose Flüssigkeit von stark bitterem Geschmack. Kp: 246° bis 248°; Kp_{21}: 141—142°. D^{15}: 0,969.

2. Derivat eines ***Heptantriols*** $C_7H_{16}O_3$ von ungewisser Hydroxylstellung.

2.6-Dichlor-heptantriol-(1.4.7) oder 1.7-Dichlor-heptantriol-(2.4.6) $C_7H_{14}O_3Cl_2$ = HO·CH₂·CHCl·CH₂·CH(OH)·CH₂·CHCl·CH₂·OH oder CH₂Cl·CH(OH)·CH₂·CH(OH)·CH₂·CH(OH)·CH₂Cl, oder Gemisch beider. *B.* Aus Diallylcarbinol und wäßriger unterchloriger Säure bei 0° (REFORMATSKI, *J. pr.* [2] 41, 56, 64). — Dickflüssig.

3. *2-Methyl-hexantriol-(3.5.6), γ.ε.ζ-Trioxy-β-methyl-hexan* $C_7H_{16}O_3$ = HO·CH₂·CH(OH)·CH₂·CH(OH)·CH(CH₃)₂. *B.* Aus Isopropylallylcarbinol mit $KMnO_4$ (FOURNIER, *Bl.* [3] 13, 122). — Dickflüssig. Kp_{30}: 194—197°.

4. *3-Methyl-hexantriol-(3.5.6), γ.ε.ζ-Trioxy-γ-methyl-hexan* $C_7H_{16}O_3$ = HO·CH₂·CH(OH)·CH₂·C(OH)(CH₃)·C₂H₅. *B.* Man versetzt ein Gemisch aus 29 g Methyläthylallylcarbinol und 500 g Wasser bei 0° mit einer Lösung von 29 g $KMnO_4$ in 2400 g Wasser (SAIZEW, Ж. 24, 470). — Dickes Öl. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

5. *2-Methyl-2-methylol-pentandiol-(1.3)* $C_7H_{16}O_3$ = CH₃·CH₂·CH(OH)·C(CH₃)(CH₂·OH)₂. *B.* Durch Kondensation von Propionaldehyd und Formaldehyd mittels alkoholischer Kalilauge (KOCH, ZERNER, *M.* 22, 456). — Farblose dicke Flüssigkeit. Kp_{15}: 135—137°.

6. *4-Methyl-2-methylol-pentandiol-(1.2), β-(C)-Isobutyl-glycerin* $C_7H_{16}O_3$ = (CH₃)₂CH·CH₂·C(OH)(CH₂·OH)₂.

α.α′-Diäthyläther $C_{11}H_{24}O_3$ = (CH₃)₂CH·CH₂·C(OH)·(CH₂·O·C₂H₅)₂. *B.* Aus Isovaleriansäureäthylester und ClCH₂·O·C₂H₅ bei Gegenwart von Mg und etwas $HgCl_2$ in Äther (SOMMELET, *A. ch.* [8] 9, 543; *Bl.* [4] 1, 402). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{23}: 111° bis 112°; Kp: 215°. $D_4^{14,5}$: 0,9077. — Liefert beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure α-Isobutyl-acrolein (S., *A. ch.* [8] 9, 565; *Bl.* [4] 1, 413).

α.α′-Dipropyläther $C_{13}H_{28}O_3$ = (CH₃)₂CH·CH₂·C(OH)(CH₂·O·C₃H₇)₂. Farblose Flüssigkeit. Kp_{22-23}: 139—140°. $D_4^{14,5}$: 0,8938 (S., *A. ch.* [8] 9, 544; *Bl.* [4] 1, 402).

α.α′-Diisobutyläther $C_{15}H_{32}O_3$ = (CH₃)₂CH·CH₂·C(OH)(CH₂·O·C₄H₉)₂. Ölige Flüssigkeit. Kp_{18}: 145—147°. D_4^{15}: 0,8766 (S., *A. ch.* [8] 9, 544; *Bl.* [4] 1, 403).

α.α′-Diisoamyläther $C_{17}H_{36}O_3$ = (CH₃)₂CH·CH₂·C(OH)(CH₂·O·C₅H₁₁)₂. Ölige Flüssigkeit von schwachem Amylalkoholgeruch. Kp_{12}: 162°; Kp_{25}: 178°. $D_4^{14,5}$: 0,8785 (S., *A. ch.* [8] 9, 545; *Bl.* [4] 1, 403).

7. *4-Methyl-2-methylol-pentandiol-(1.3)* $C_7H_{16}O_3$=(CH₃)₂CH·CH(OH)·CH(CH₂·OH)₂.

2-Nitro-4-methyl-2-methylol-pentandiol-(1.3) $C_7H_{15}O_5N$ = (CH₃)₂CH·CH(OH)·C(NO₂)(CH₂·OH)₂. *B.* 4 g Nitromethyl-isopropyl-carbinol werden mit 6 g 40%iger Formaldehydlösung gemischt und mit einigen Körnchen K_2CO_3 versetzt (HENRY, *C.* 1899 I, 1154). — Farblose Nadeln (aus Wasser). F: 103—104°. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

8. *3-Methyl-2.2-dimethylol-butanol-(1), Trimethylol-isopropyl-methan* $C_7H_{16}O_3$ = (CH₃)₂CH·C(CH₂·OH)₃. *B.* Durch 24—36-stündiges Erwärmen von Isovaleraldehyd mit 40%iger Formaldehydlösung und Kalkmilch auf 30—50° (VAN MARLE, TOLLENS, *B.* 36, 1342). Aus dem Aldol (CH₃)₂CH·C(CH₂·OH)₂·CHO in wäßrig-alkoholischer Lösung mittels Aluminiumamalgams (LICHTENSTERN, *M.* 26, 502). — Schiefwinklige Vierecke aus wenig Wasser; große Krystalle aus Äther. F: 83—83,5° (v. M., T.). Kp_{15}: 156—158° (L.). Destilliert unter geringer Zersetzung und Bildung eines eigentümlich riechenden Dampfes; sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, schwerer in Äther (v. M., T.). — Wird von CrO_3 zu Isobuttersäure, Essigsäure und Ameisensäure bezw. Kohlensäure oxydiert (v. M., T.).

6. Alkohole $C_8H_{18}O_3$, Octenylglycerine.

1. *2-Methyl-heptantriol-(4.6.7)* $C_8H_{18}O_3$ = (CH₃)₂CH·CH₂·CH(OH)·CH₂·CH(OH)·CH₂·OH. *B.* Entsteht neben anderen Stoffen bei der Oxydation von Isobutylallylcarbinol mit $KMnO_4$ (WAGNER, KUWSCHINOW, *B.* 27, 2435; FOURNIER, *Bl.* [3] 13, 123). — Seidenartige Tafeln (aus Äther). F: 50° (W., K.). Kp_{30}: 198—202° (F.).

2. *2-Methylol-heptandiol-(1.2), β-(C)-n-Amyl-glycerin* $C_8H_{18}O_3$=CH₃·[CH₂]₄·C(OH)(CH₂·OH)₂.

α.α′-Diäthyläther $C_{12}H_{26}O_3$ = CH₃·[CH₂]₄·C(OH)(CH₂·O·C₂H₅)₂. *B.* Aus Capronsäureäthylester und ClCH₂·O·C₂H₅ in Gegenwart von Mg und etwas $HgCl_2$ in Äther (SOMMELET, *A. ch.* [8] 9, 545; *Bl.* [4] 1, 403). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{13}: 118—119°. $D_4^{14,5}$: 0,9029. — Liefert beim Erhitzen mit wasserfreier Ameisensäure α-n-Amyl-acrolein (S., *A. ch.* [8] 9, 568; *Bl.* [4] 1, 414).

3. *4-Methyl-heptantriol-(1.2.4)* $C_8H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Kali auf das Additionsprodukt aus Methylpropylallylcarbinol und HClO (REFORMATSKI, *J. pr.* [2] **40**, 412). — Dickes Öl. Kp: 210° bei 60 mm. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther.

4. *3-Äthyl-hexantriol-(3.5.6)* $C_8H_{18}O_3 = (C_2H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Kali auf das Additionsprodukt aus Diäthylallylcarbinol und HClO (REFORMATSKI, *J. pr.* [2] **40**, 408). — Flüssig. Kp: 204—207° bei 55—60 mm. Schmeckt bitter.

5. *2.3-Dimethyl-hexantriol-(3.5.6)* $C_8H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Oxydation von Methylisopropylallylcarbinol mittels wäßriger $KMnO_4$-Lösung (WAGNER, *C.* **1901** I, 668). — Sirup. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, weniger in Äther. — Durch Einw. von Essigsäureanhydrid entsteht ein Gemisch des Di- und Triacetylderivats.

7. Alkohole $C_9H_{20}O_3$, Nonenylglycerine.

1. *2-Methylol-octandiol-(1.2), β-(C)-Hexyl-glycerin* $C_9H_{20}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C(OH)(CH_2 \cdot OH)_2$.

a.a'-Diäthyläther $C_{13}H_{28}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C(OH)(CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Önanthsäureäthylester und $ClCH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ in Gegenwart von Mg und etwas $HgCl_2$ in Äther (SOMMELET, *A. ch.* [8] **9**, 546; *Bl.* [4] **1**, 403). — Farblose ölige Flüssigkeit. Kp_{15}: 135° bis 136°. $D_4^{14,5}$: 0,9013. — Liefert beim Erhitzen mit wasserfreier Ameisensäure *a*-n-Hexylacrolein (S., *A. ch.* [8] **9**, 569; *Bl.* [4] **1**, 415).

2. *4-Methyl-octantriol-(1.2.4)* $C_9H_{20}O_3 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Bei der Oxydation von Methyl-butyl-allyl-carbinol mit $KMnO_4$ in 3%iger wäßr. Lösung (TALIEW, *C.* **1901** I, 997). — Sirup. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; löslich in Äther.

3. *2-Methyl-3-methylol-heptandiol-(3.6)* $C_9H_{20}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_2 \cdot OH) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation von 2-Methyl-3-methylen-heptanol-(6) mit $KMnO_4$ (WALLACH, *B.* **30**, 425; vgl. TIEMANN, SEMMLER, *B.* **30**, 439). — Sirupöse Flüssigkeit. Kp_{10}: 160—165°. — Gibt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure ein pinolartig riechendes Öl $C_9H_{16}O$ (Kp: 160—165°).

4. *2.4-Dimethyl-heptantriol-(4.6.7)* $C_9H_{20}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Bei der Oxydation von Methyl-isobutyl-allyl-carbinol mit wäßr. $KMnO_4$-Lösung (MARKO, *C.* **1904** II, 185; *J. pr.* [2] **71**, 260). — Sirup.

5. *3.4-Dimethyl-heptantriol-(4.6.7)* $C_9H_{20}O_3 = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Bei der Oxydation von Methyl-sek.-butyl-allyl-carbinol mit $KMnO_4$ in 3%iger wäßr. Lösung (TALIEW, *C.* **1901** I, 997). — Sirup. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Äther.

6. *2.2.3-Trimethyl-hexantriol-(3.5.6)* $C_9H_{20}O_3 = (CH_3)_3C \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ *B.* Durch Oxydation von Methyl-tert.-butyl-allyl-carbinol mit $KMnO_4$ in kleinem Überschuß (GNEDIN, *J. pr.* [2] **57**, 107—110). — Tafelförmige, trikline (WULFF) Krystalle. F: 87—88°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Äther. — Bei der Einw. von verdünnter Schwefelsäure entsteht neben einem in Wasser unlöslichen Öl vom Siedepunkt ca. 210° ein Oxyd $C_9H_{18}O_2$ (s. Syst. No. 2380) (PETSCHNIKOW, *C.* **1901** I, 668; *J. pr.* [2] **65**, 168).

8. Alkohole $C_{10}H_{22}O_3$, Decenylglycerine.

1. *Decantriol-(1.2.4)* $C_{10}H_{22}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Entsteht neben anderen Körpern bei der Oxydation von Hexylallylcarbinol mit $KMnO_4$ (WAGNER, *B.* **27**, 2436). — Tafeln. F: 78°.

2. *4-Propyl-heptantriol-(1.2.4)* $C_{10}H_{22}O_3 = (C_3H_7)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus Dipropylallylcarbinol durch kaltes verdünntes Permanganat (BOGORODSKI, *J. pr.* [2] **57**, 35). — Schwer beweglicher, farbloser Sirup, leicht löslich in Alkohol und Wasser. — Spaltet bei der Acetylierung zum Teil H_2O ab.

3. *2.2.4.4-Tetramethyl-hexantriol-(1.3.5)* (?) $C_{10}H_{22}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (?). *B.* Bei der Reduktion von $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CHO$ (?) mit Aluminiumamalgam (ROSINGER, *M.* **28**, 956). — Flüssig. Kp_{26}: 132°.

9. Alkohole $C_{11}H_{24}O_3$, Undecenylglycerine.

1. *2-Methylol-decandiol-(1.2), β-(C)-Octyl-glycerin* $C_{11}H_{24}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot C(OH)(CH_2 \cdot OH)_2$.

α.α'-Diäthyläther $C_{15}H_{32}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot C(OH)(CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Pelargonsäureäthylester und $ClCH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ in Gegenwart von Mg und etwas $HgCl_2$ in Äther (SOMMELET, *A. ch.* [8] 9, 547; *Bl.* [4] 1, 404). — Öl. Kp_{15}: 160°. D^{14}_4: 0,8949. — Liefert beim Erhitzen mit wasserfreier Ameisensäure α-Octyl-acrolein (S., *A. ch.* [8] 9, 570; *Bl.* [4] 1, 416).

2. *4-Methyl-decantriol-(1.2.4)* $C_{11}H_{24}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Man versetzt ein Gemisch aus 11 g Methylhexylallylcarbinol und 300 g Wasser bei 0° allmählich mit 7 g $KMnO_4$, gelöst in 700 g Wasser (BOJANUS, Ж. 24, 472). — Flüssig.

2. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n}O_3$.

1. Buten-(2)-triol-(1.2.4), α.β.δ-Trioxy-β-butylen $C_4H_8O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot C(OH):CH \cdot CH_2 \cdot OH$.

Trimethyläther, α.β.δ-Trimethoxy-β-butylen $C_7H_{14}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(O \cdot CH_3):CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 1.4-Dimethoxy-butin-(2) und Natriummethylat durch Erhitzen in absol.-methylalkoh. Lösung (GAUTHIER, *A. ch.* [8] 16, 352). — Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{760}: 179—180°. Schwer löslich in Wasser. — Wird durch 2%ige Schwefelsäure wahrscheinlich in $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$ verwandelt. Addiert Brom.

1.4-Dimethyl-2-äthyl-äther $C_8H_{16}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(O \cdot C_2H_5):CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 1.4-Dimethoxy-butin-(2) und Natriumäthylat durch Erhitzen in absol.-alkoh. Lösung (G., *A. ch.* [8] 16, 354). — Kp_{752}: 185—187°.

Triäthyläther $C_{10}H_{20}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(O \cdot C_2H_5):CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1.4-Diäthoxy-butin-(2) und Natriumäthylat durch Erhitzen in absol.-alkoh. Lösung (G., *A. ch.* [8] 16, 355). — Kp_{720}: 198—200°.

2. Hexen-(3)-triol-(2.3.5) $C_6H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C(OH):CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3$.

2.5-Dimethyl-3-äthyl-äther $C_{10}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C(O \cdot C_2H_5):CH \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.5-Dimethoxy-hexin-(3) und Natriumäthylat durch Erhitzen in absol.-alkoh. Lösung (GAUTHIER, *A. ch.* [8] 16, 355). — Kp_{720}: 175—177°.

3. Hepten-(1)-triol-(4.6.7) $C_7H_{14}O_3 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Entsteht neben Heptanpentol-(1.2.4.6.7) bei der Oxydation von Diallylcarbinol mit einer neutralen $KMnO_4$-Lösung (von 1%) (DUBINIEWICZ, Ж. 21, 467; *B.* 22 Ref., 802). — Flüssig. Kp: 203—204° bei 37 mm. Spez. Gew.: 1,0923 bei 17,5°/0°. Löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther. Schmeckt äußerst bitter.

4. 2.6-Dimethyl-octen-(6)-triol-(2.3.8) oder 2.6-Dimethyl-octen-(2)-triol-(6.7.8) $C_{10}H_{20}O_3 = (CH_3)_2C(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot CH_2 \cdot OH$ oder $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus Geraniolmonoxyd $C_{10}H_{18}O_2$ (s. Syst. No. 2381) durch Hydratation (PRILESHAJEW, *B.* 42, 4813). — Kp_{20}: 205—207°.

5. 2-Methylol-dodecen-(11)-diol-(1.2), β-(C)-Decenyl-glycerin $C_{13}H_{26}O_3 = CH_2:CH \cdot [CH_2]_8 \cdot C(OH)(CH_2 \cdot OH)_2$.

α.α'-Diäthyläther $C_{17}H_{34}O_3 = CH_2:CH \cdot [CH_2]_8 \cdot C(OH)(CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Undecylensäureäthylester und $ClCH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ in Gegenwart von Mg und etwas $HgCl_2$ in Äther (SOMMELET, *A. ch.* [8] 9, 547; *Bl.* [4] 1, 404). — Farblose ölige Flüssigkeit. Kp_{12}: 180°. $D^{14,5}_4$: 0,9.

D. Tetraoxy-Verbindungen.
(Vierwertige Alkohole.)

1. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n+2}O_4$.
(Alkantetrole.)

1. Butantetrole-(1.2.3.4), α.β.γ.δ-Tetraoxy-butane, Erythrite $C_4H_{10}O_4 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$.

a) ***Inaktives nicht spaltbares Butantetrol-(1.2.3.4), intramolekular-inaktiver Erythrit, natürlicher Erythrit,*** (gewöhnlicher) *Erythrit* (Erythroglucin, Phycit) $C_4H_{10}O_4 = HO\cdot CH_2\cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CH_2\cdot OH$. *V.* Kommt frei vor in den Algen Protococcus vulgaris (LAMY, *A. ch.* [3] **35**, 138; **51**, 232) und Trentepohlia Jolithus (M. BAMBERGER, LANDSIEDL, *M.* **21**, 571). Findet sich — meist in Form des Erythrins (s. Syst. No. 1106) — in Flechten (Roccellaarten) (vgl. z. B. STENHOUSE, *A.* **68**, 72; HESSE, *B.* **37**, 4693; *J. pr.* [2] **73**, 136; GORIS, RONCERAY, *C.* **1907** I, 111; s. auch bei Erythrin). — *B.* Neben Orcin, beim Kochen von Erythrin bezw. Pikroerythrin mit Baryt oder Kalk (ST., *A.* **68**, 78). Analog neben β-Orcin (Syst. No. 557), beim Kochen von β-Pikroerythrin (Syst. No. 1107) mit Baryt (MENSCHUTKIN, *Bl.* [2] **2**, 428; LAMPARTER, *A.* **134**, 247). Man verwandelt festes 1.4-Dibrom-buten-(2) mittels Silberacetats in das Diacetat $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$, welches 2 Atome Brom aufnimmt; das hierbei entstehende Dibromid $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (F: 87°) liefert mit Silberacetat das Tetraacetat des natürlichen Erythrits (GRINER, *C. r.* **116**, 724; **117**, 554; *Bl.* [3] **9**, 219). Man oxydiert flüssiges 1.4-Dibrom-buten-(2) mit $KMnO_4$ zu 1.4-Dibrom-2.3-dioxy-butan (F: 135°), verwandelt dieses durch trocknes KOH in Äther in das Oxyd $\underbrace{CH_2-CH}_{O}-\underbrace{CH-CH_2}_{O}$ (F: —15°; Kp_{30}: 49°), welches durch Hydratation in natürlichen Erythrit übergeführt wird (GR., *C. r.* **117**, 554). Durch Reduktion des dl-Erythronsäurelactons $\overline{CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot O}$ mittels Natriumamalgams in schwach saurer Flüssigkeit (LESPIEAU, *C. r.* **144**, 145; *Bl.* [4] **1**, 1118). Aus d-Erythrose $HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CHO$ durch Natriumamalgam in der Kälte (RUFF, *B.* **32**, 3677). Entsteht neben d-Erythrit (d. h. dem in Wasser linksdrehenden Erythrit) durch Reduktion von d-Erythrulose $HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$ mit Natriumamalgam (BERTRAND, *C. r.* **130**, 1472; *A. ch.* [8] **3**, 207, 264). — *Darst.* Man extrahiert die Flechten (s. o.) kalt mit verdünnter Kalkmilch, filtriert und fällt mit Salzsäure Erythrin als gallertartigen Niederschlag. Dieser wird gut gewaschen und zur Spaltung einige Stunden lang mit Kalkmilch gekocht. Man filtriert, fällt den gelösten Kalk mit CO_2, dampft zum Sirup ein, vermischt denselben mit Sand und entzieht ihm durch Äther das Orcin, hierauf durch Wasser den Erythrit. Aus der konz. wäßr. Lösung fällt man den Erythrit mit Alkohol, wäscht ihn mit kaltem Alkohol und krystallisiert ihn aus heißer, mit Tierkohle behandelter wäßr. Lösung um (HOFMANN, *B.* 7, 512 Anm. 5). Vorteilhaft bewirkt man die Zerlegung des Erythrins mit Kalk im geschlossenen Zylinder unter Druck bei 150° (DE LUYNES, *A. ch.* [4] **2**, 399; vgl. ST., *A.* **149**, 290).

Tetragonale (MILLER, *A.* **68**, 79) Prismen. Krystallisationsgeschwindigkeit: BOGOJAWLENSKI, *Ph. Ch.* **27**, 596. F: 120° (HESSE, *A.* **117**, 328; RUFF, *B.* **32**, 3677). Kp: 329° bis 331°; Kp_{400}: 294—296° (LIEBERMANN, *B.* 17, 873 Anm.). Spez. Gew.: 1,59 (LAMY, *A. ch.* [3] **35**, 139), 1,451 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 562). — Schmeckt süß. Löst sich sehr leicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, gar nicht in Äther. 100 Tle. der gesättigten Lösung in Pyridin enthalten bei 26° 2,50 Tle. Erythrit (HOLTY, *C.* **1906** I, 917). Brechungsvermögen der wäßr. Lösung: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] **31**, 342. Ist optisch inaktiv (LAMY, *A. ch.* [3] **35**, 140; HE., *A.* **117**, 328). — Molekulare Verbrennungswärme bei konst. Vol.: 501,7 Cal. (LUGININ, *C. r.* **106**, 621; *Ph. Ch.* **3**, 612), 502,3 Cal. (BERTHELOT, MATIGNON, *C. r.* **111**, 12; *Bl.* [3] **4**, 248; *A. ch.* [6] **21**, 410), 504,1 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **45**, 328); bei konst. Druck: 502,6 Cal. (B., M.), 504,4 Cal. (ST., LA.). Spez. Wärme: LU., *A. ch.* [6] **27**, 143. — Magnetische Drehung: PERKIN, *Soc.* **81**, 187. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *C. r.* **132**, 823; *A. ch.* [8] **8**, 313. Elektrische Leitfähigkeit von wäßr. Lösungen, die Erythrit und Borsäure enthalten: MAGNANINI, *G.* **20** I, 449.

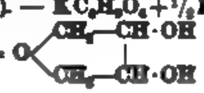
Ätzkalk löst sich reichlich in wäßr. Erythrit; die Lösung gerinnt beim Erhitzen, Alkohol fällt aus ihr eine Kalkverbindung des Erythrits aus (DE LUYNES, *A. ch.* [4] **2**, 402). Erythrit wird durch Bleiessig nicht gefällt (ST., *A.* **68**, 80).

Bei der Elektrolyse von natürlichem Erythrit in wäßr. Lösung entsteht neben wenig Formaldehyd und einer Oxosäure ein Produkt, das durch Einw. von Phenylhydrazinacetat dl-Erythrosephenylosazon (s. Syst. No. 2004) liefert (NEUBERG, *Bio. Z.* 17, 285). Durch Einw. von Platinmohr in Wasser wird dl-Erythronsäure (s. Syst. No. 237) gebildet (SELL, *Z.* 1866, 12). Gibt mit H_2O_2 in Gegenwart von Ferroverbindungen ein in dl-Erythrosephenylosazon überführbares Produkt (FENTON, JACKSON, *Soc.* 75, 7), das nach NEUBERG (*B.* 35, 2627; vgl. OTTER, *M.* 26, 1188) dl-Erythrulose enthält. Zu einem in dl-Erythrosephenylosazon überführbaren Produkt gelangt man auch durch Einw. von Chinon im Licht (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] 10 I, 94). Bromwasser oxydiert zu dl-Erythrulose (DENIGÈS, *A. ch.* [8] 18, 149, 168). Bei der Oxydation mit Silberoxyd und Barytwasser entstehen in gelinder Wärme CO_2, Ameisensäure und Oxalsäure (NEF, *A.* 357, 290). Bei der Oxydation mit Salpetersäure wurden je nach den Bedingungen erhalten: ein in dl-Erythrosephenylosazon überführbares Produkt (E. FISCHER, TAFEL, *B.* 20, 1090) oder dl-Erythronsäure und Oxalsäure (LAMPARTER, *A.* 134, 260; MORRELL, CROFTS, *Soc.* 81, 674; NEF, *A.* 357, 248) oder Mesoweinsäure und Oxalsäure (PRZYBYTEK, Ж. 13, 208; *B.* 14, 1202; 17, 1412). Die Oxydation mit $KMnO_4$-Lösung oder Chromsäuregemisch liefert CO_2, Ameisensäure, Oxalsäure (Pr.). Oxydation durch Sorbosebacterium s. u. — Beim Erhitzen von Erythrit mit konz. Chlorwasserstoffsäure entsteht das Dichlorhydrin $CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$ (DE LUYNES, *A. ch.* [4] 2, 406; PRZYBYTEK, *B.* 17, 1091). Analog wirkt HBr ein (CHAMPION, *Z.* 1871, 348). PCl_5 erzeugt 1.2.3.4-Tetrachlorbutan (HENN., *A. ch.* [6] 7, 229). Mit HI entsteht sek.-Butyljodid (DE LUYNES, *Bl.* [2] 2, 3). — Beim Kochen mit Chlorschwefel bildet sich eine Verbindung $C_4H_6O_4S$ (s. u.) (HENN., *A. ch.* [6] 7, 230). Beim Kochen von Erythrit mit verd. Schwefelsäure entsteht Erythran (s. Syst. No. 2397) (HENN., *A. ch.* [6] 7, 224). Beim Erhitzen mit $SeOCl_2$ bis auf 175° bildet sich die Verbindung $C_4H_6O_4Se$ (s. u.) (CHABRIÉ, JACOB, *C. r.* 134, 1506). — Beim Erhitzen mit der äquimolekularen Menge H_3PO_3 entsteht zuerst erythrophosphorige Säure (s. u.); beim längeren Erhitzen (150 Stunden) bildet sich Erythranphosphorigsäurediester (s. bei Erythran) (CARRÉ, *C. r.* 136, 1068; *A. ch.* [8] 5, 418). Erythrit geht beim Erhitzen mit der äquimolekularen Menge H_3PO_4 zunächst in Erythran über, aus dem sich dann Erythranphosphorsäuremono- und -diester bilden (CARRÉ, *C. r.* 136, 456; *A. ch.* [8] 5, 385). Liefert beim Erhitzen mit P_2S_5 Thiophen (PAAL, TAFEL, *B.* 18, 688). — Beim Schmelzen mit Kali werden unter Wasserstoffentwicklung Oxalsäure und Essigsäure gebildet (DE LUY., *A. ch.* [4] 2, 404). — Mit Formaldehyd und Salzsäure entsteht Diformalerythrit $C_4H_6\left(\begin{matrix}-O\\-O\end{matrix}>CH_2\right)_2$ (s. Syst. No. 3008) (SCHULZ, TOLLENS, *A.* 289, 27). Analog erzeugt Aceton Diaceton-erythrit (SPEIER, *B.* 28, 2531) und Benzaldehyd Dibenzal-erythrit (E. FISCHER, *B.* 27, 1535). Die Ester des Erythrits mit organischen Säuren entstehen beim Erhitzen desselben mit den Säuren auf 200° bis 250° (BERTHELOT, *Chimie organ. fondée sur la synthèse* 2, 224). Beim mehrstündigen Kochen von Erythrit mit $2^1/_2$ Tln. konz. Ameisensäure bildet sich zunächst ein Gemisch von Erythritformiaten, das bei der Destillation CO, CO_2, Wasser, das Monoformiat des Erythrols $CH_2:CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$, Ameisensäure, Divinyl, Crotonaldehyd, Dihydrofuran C_4H_6O (Syst. No. 2363) und Erythran liefert (HENN., *A. ch.* [6] 7, 211). Durch Erhitzen von Erythrit mit Oxalsäure entsteht aus dieser Ameisensäure (Gewinnung von Ameisensäure) (LORIN, *Bl.* [2] 24, 437). Bindung von CO_2 in Gegenwart von $Ca(OH)_2$: SIEGFRIED, HOWWJANZ, *H.* 59, 396.

Der natürliche Erythrit wird unter der Einw. des Sorbosebacteriums zu d-Erythrulose oxydiert (BERTRAND, *C. r.* 130, 1330; *A. ch.* [8] 3, 206, 259). Er gärt nicht mit Hefe (SE., *A.* 68, 80; LAMY, *A. ch.* [3] 35, 140). Bei der durch Spaltpilze in Gegenwart von $CaCO_3$ bewirkten Gärung entstehen Bernsteinsäure und Buttersäure neben wenig Essigsäure und Capronsäure (FITZ, *B.* 11, 1890) oder Buttersäure und Essigsäure neben wenig Ameisensäure und nur einer Spur Bernsteinsäure (F., *B.* 12, 475).

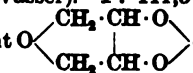
Identifizierung nach vorangegangener Oxydation zu Erythrulose: DENIGÈS, *A. ch.* [8] 18, 168.

Additionelle Verbindungen und Me
Zersetzt sich leicht (CHABLAY, *C. r.*
C. r. 110, 905; *A. ch.* [6] 26, 212). —
(DE F., *C. r.* 110, 961; 112, 532; *A. ch.*
112, 486, 532; *A. ch.* [6] 26, 217). –
(DE F., *C. r.* 110, 961; *A. ch.* [6] 26, 2
26, 238). — $Na_2C_4H_8O_4 + 4H_2O$ (DE F.
$2NaOH + 9^1/_2H_2O$ (DE F.). — KC
CHABLAY, *C. r.* 140, 1396). — $KC_4H_9O_4 + {}^1/_2H_2O$ (DE F.).

Erythran $C_4H_8O_3$ =  s. Syst. No. 2397.

Vollständiges Anhydrid des Erythrits $C_4H_6O_2$ = $\overset{\frown O \frown}{CH_2\cdot CH}\cdot\overset{\frown O \frown}{CH\cdot CH_2}$ und Polymere desselben; s. Syst. No. 2669.

Verbindung $C_4H_6O_4S$. *B.* Beim Kochen von Erythrit mit Chlorschwefel (Henninger, *A. ch.* [6] 7, 230). — Nadeln (aus Wasser). F: 111,5°.

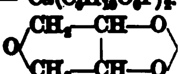
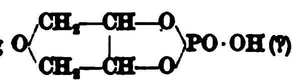
Verbindung $C_4H_6O_4Se$ [vielleicht ]. *B.* Durch Erhitzen von 5 g Erythrit mit 10 g $SeOCl_2$ bis auf 178° (Chabrié, Jacob, *C. r.* 134, 1508). — Farblose Nadeln. Erweicht bei 150°, schmilzt bei 155°.

Diäthyläther des natürlichen Erythrits $C_8H_{18}O_4 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Erythritdichlorhydrin $C_4H_6Cl_2(OH)_2$ und Natriumäthylat bei 100° (Henninger, *A. ch.* [6] 7, 230). — F: 13,5°. Kp: 144° bei 22 mm, 152° bei 35 mm.

Erythrittetraschwefelsäure $C_4H_{10}O_{16}S_4 = HO_3S\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot SO_3H)\cdot CH(O\cdot SO_3H)\cdot CH_2\cdot O\cdot SO_3H$. *B.* Aus Erythrit und $HO\cdot SO_2Cl$ bei 0° (Claesson, *J. pr.* [2] 20, 7). — Sehr zerfließliche, kleine Prismen. Die Salze sind meist leicht löslich in Wasser. — $K_4C_4H_6O_{16}S_4 + 4H_2O$. Sechsseitige Tafeln. Leicht löslich in warmem Wasser, beinahe unlöslich in kaltem. Zersetzt sich nicht bei 100°. — $Ba_2C_4H_6O_{16}S_4 + 4H_2O$. Krystallinisch. Unlöslich in Wasser und Säuren.

Erythrittetranitrat, „Nitroerythrit" $C_4H_6O_{12}N_4 = O_2N\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot CH_2\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Beim Eintragen von Erythrit in kalt gehaltene, rauchende Salpetersäure; durch Zugießen von gleich viel konzentrierter Schwefelsäure wird die Verbindung ausgefällt (Stenhouse, *A.* 70, 226). — Große Blätter (aus Alkohol). Schmilzt bei 61°. Unlöslich in kaltem Wasser. Detoniert durch den Schlag. — Gibt mit alkoholischem Schwefelammonium wieder Erythrit (Stenhouse, *A.* 130, 302). Reduziert bei längerem Kochen Fehlingsche Lösung (Vignon, Gerin, *C. r.* 133, 541). — Verwendung zur Herstellung rauchlosen Pulvers: Rheinisch-Westf. Sprengstoff-Akt.-Ges. D. R. P. 81664; *B.* 28 Ref., 837.

Monophosphorigsäureester des Erythrits, Erythrophosphorige Säure $C_4H_{11}O_6P = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot PO_2H_2$. *B.* Durch etwa einstündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen von Erythrit und phosphoriger Säure auf 130° (Carré, *C. r.* 136, 1068; *A. ch.* [8] 5, 419). — Nicht in reiner Form zu isolieren, da kaltes Wasser bereits verseifend wirkt. — $Ca(C_4H_{10}O_6P)_2$.

Verbindung  und Verbindung  s. bei Estern des Erythrans, Syst. No. 2397.

b) ***Inaktives spaltbares Butantetrol-(1.2.3.4), extramolekular-inaktiver Erythrit, dl-Erythrit*** $C_4H_{10}O_4 = HO\cdot CH_2\cdot C(OH)(H)\cdot C(H)(OH)\cdot CH_2\cdot OH + HO\cdot CH_2\cdot C(H)(OH)\cdot C(OH)(H)\cdot CH_2\cdot OH$.

Ist wahrscheinlich kein Racemkörper, sondern ein Konglomerat (Maquenne, Bertrand, *C. r.* 132, 1566). — *B.* Man oxydiert festes 1.4-Dibrom-buten-(2) mit $KMnO_4$ zu 1.4-Dibrom-2.3-dioxy-butan (F: 83°) und verwandelt dieses durch trocknes KOH in Äther in das Oxyd $\underset{\smile O \smile}{CH_2\text{—}CH}\text{—}\underset{\smile O \smile}{CH\text{—}CH_2}$ (F: +4°; Kp_{30}: 59—60°); letzteres liefert beim Erwärmen mit Wasser dl-Erythrit (Griner, *C. r.* 117, 554). Aus gleichen Teilen d- und l-Erythrit (M., B., *C. r.* 132, 1566). — Krystalle aus absol. Alkohol. F: 72° (Gr.). Zerfließlich; in Wasser und Alkohol noch leichter löslich als seine Komponenten (M., B.). Sehr leicht löslich in Wasser; in Alkohol leichter löslich als natürlicher Erythrit (Gr.). Schmeckt süß (M., B.). Ist triboluminescent (Gernez, *A. ch.* [8] 15, 555).

Vollständiges Anhydrid des dl-Erythrits $C_4H_6O_2$ = $\overset{\frown O \frown}{CH_2\cdot CH}\cdot\overset{\frown O \frown}{CH\cdot CH_2}$, s. Syst. No. 2669.

c) ***d-Butantetrol-(1.2.3.4), d-Erythrit,*** in Wasser ***linksdrehender Erythrit*** $C_4H_{10}O_4 = HO\cdot CH_2\cdot C(OH)(H)\cdot C(H)(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Neben intramolekular-inaktivem Erythrit durch Reduktion von d-Erythrulose mit Natriumamalgam (Bertrand, *C. r.* 130, 1473;

A. ch. [8] 3, 207, 264). — Trigonal-rhomboedrisch (WYROUBOW, *C. r.* 132, 1419; *A. ch.* [7] 24, 407). Prismen aus Wasser, Nadeln aus absol. Alkohol. F: 88,5—89°. Sehr leicht löslich in siedendem absol. Alkohol (B.). $[\alpha]_D$ in Wasser: —4,40° (p = 5 bis 10); $[\alpha]_D$ in 95%igem Alkohol: +11,10° (p = 5) (MAQUENNE, BERTRAND, *C. r.* 132, 1420). Ist triboluminescent (GERNEZ, *A. ch.* [8] 15, 555). — Liefert bei der Oxydation mit 3 Tln. Salpetersäure (D: 1,2) auf dem Wasserbade d-Weinsäure (M., B.).

d) ***l-Butantetrol-(1.2.3.4), l-Erythrit,*** in Wasser ***rechtsdrehender Erythrit*** $C_4H_{10}O_4 = HO\cdot CH_2\cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}}—\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von l-Threose mit Natriumamalgam (MAQUENNE, *C. r.* 130, 1403; *A. ch.* [7] 24, 406; RUFF, *B.* 34, 1371). — Trigonal-rhomboedrisch (WYROUBOW, *C. r.* 132, 1419; *A. ch.* [7] 24, 407). Prismen aus Wasser, Nadeln aus Alkohol. F: 88°. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, siedendem absol. Alkohol (M.). $[\alpha]_D$ in Wasser: +4,33° (p = 6), +4,25° (p = 20); $[\alpha]_D$ in 95%igem Alkohol: —11,50° (p = 5) (MAQUENNE, BERTRAND, *C. r.* 132, 1419). Schmeckt süß (M., *A. ch.* [7] 24, 408). Ist triboluminescent (GERNEZ, *A. ch.* [8] 15, 555). — Liefert bei der Behandlung mit 3 Tln. Salpetersäure (D: 1,2) auf dem Wasserbade l-Weinsäure (M., B.).

2. Alkohole $C_5H_{12}O_4$.

1. ***Pentantetrol-(1.2.3.5)*** $C_5H_{12}O_4 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus dem Pentantriol-(3.4.5)-al-(1) durch Natriumamalgam (KILIANI, SAUTERMEISTER, *B.* 40, 4295). — Sehr hygroskopischer Sirup. $[\alpha]_D$ annähernd +29°.

2. ***2.2-Dimethylol-propandiol-(1.3), Tetramethylol-methan, Pentaerythrit*** $C_5H_{12}O_4 = C(CH_2\cdot OH)_4$. Zur Konstitution vgl. GUSTAVSON, POPPER, *J. pr.* [2] 56, 95. — *B.* Bei 1—2-monatigem Stehen von 194 g Formaldehyd mit 60 g Acetaldehyd, 9 l Wasser und 160 g Kalk, der vorher mit einem Teil des Wassers gelöscht ist; man fällt aus der filtrierten Lösung den gelösten Kalk genau mit Oxalsäure aus und verdunstet zum Sirup (TOLLENS, WIGAND, *A.* 265, 319). Man setzt Formaldehyd mit Acetaldehyd oder Hydracrylaldehyd in Wasser in Gegenwart von NaOH um, behandelt das ölige Reaktionsprod. mit Acetanhydrid, verseift die erhaltenen Acetate durch Erhitzen mit Wasser auf 100° und reduziert das hierbei erhaltene Öl (rohe Pentaerythrose) mit Natriumamalgam und Wasser (MC LEOD, *Am.* 37, 37). — Ditetragonale (MARTIN, *A.* 265, 320; vgl. GROTH, Chemische Krystallographie, Bd. III [Leipzig 1910], S. 385) Krystalle. Schmilzt gegen 253°. 1 Tl. löst sich bei 15° in 18 Tln. Wasser. Molekulare Verbrennungswärme bei konst. Vol.: 660,8 Cal., bei konst. Druck: 661,4 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 45, 328). — Bei der Oxydation durch HNO_3 entstehen Glykolsäure, Oxalsäure und ein Aldehyd $C_5H_6O_3$, dessen Phenylhydrazinverbindung $C_{17}H_{18}ON_4$ bei 108° schmilzt (RAVE, TOLLENS, *A.* 276, 63). Mit Chromsäuremischung entstehen Ameisensäure und CO_2 (T., W.). Bei der Einw. von HI bilden sich die Verbindungen $C_5H_8I_2(OH)_2$, $C_5H_8I_3(OH)$ und $C_5H_8I_4$ (T., W.).

Tetraäthyläther des Pentaerythrits $C_{13}H_{28}O_4 = C(CH_2\cdot O\cdot C_2H_5)_4$. *B.* Durch mehrtägige Einw. von alkoholischer Kalilösung auf das Tetrabromhydrin des Pentaerythrits bei 125° (GUSTAVSON, POPPER, *J. pr.* [2] 56, 95). — Öl. Kp: 220—225°. D_4^0: 0,9229; D_4^{18}: 0,9082; D_4^{24}: 0,9017.

Schwefligsäure-Ester des Pentaerythrits $C_5H_8O_6S_2$ [vielleicht $OS{<}^{O—H_2C}_{O—H_2C}{>}C{<}^{CH_2—O}_{CH_2—O}{>}SO$]. *B.* Durch Einw. von S_2Cl_2 auf Pentaerythrit (BOUGAULT, *C. r.* 128, 187). — Rhombische Blättchen. F: 153—154°. Schwer löslich in kaltem Alkohol (0,5 : 100).

Pentaerythrittetranitrat, „Tetranitropentaerythrit" $C_5H_8O_{12}N_4 = C(CH_2\cdot O\cdot NO_2)_4$. *B.* Man löst Pentaerythrit in kalter rauchender Salpetersäure und fügt H_2SO_4 hinzu (VIGNON, GERIN, *C. r.* 133, 590). — Farblose Prismen (aus Aceton und Alkohol). F: 138° bis 140°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Aceton. — Reduziert nicht FEHLINGsche Lösung (im Gegensatz zu Erythrittetranitrat).

3. Alkohole $C_6H_{14}O_4$.

1. ***Hexantetrole aus Diallyl*** bezw. ***aus Dipropenyl, Hexantetrol-(1.2.5.6)*** bezw. ***Hexantetrol-(2.3.4.5), „Hexylerythrite"*** $C_6H_{14}O_4 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ bezw. $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. Es ist un-

gewiß, ob die beiden im folgenden aufgeführten „Hexylerythrite" stereoisomer oder im Sinne der angeführten Strukturformeln strukturisomer sind.

a) *α-Hexylerythrit* $C_6H_{14}O_4$. *B.* Entsteht, neben β-Hexylerythrit, bei der Oxydation von (vielleicht mit Dipropenyl verunreinigt gewesenem) Diallyl mit $KMnO_4$ (WAGNER, *B.* **21**, 3344). — Tafeln. F: 95,5°. Leicht löslich in Wasser, nicht leicht in absol. Alkohol, fast unlöslich in Äther.

b) *β-Hexylerythrit* $C_6H_{14}O_4$. *B.* Siehe α-Hexylerythrit (WAGNER, *B.* **21**, 3345). — Sehr hygroskopische Masse. In Alkohol und Ätheralkohol viel leichter löslich als α-Hexylerythrit. Sehr leicht löslich in Wasser. Schmeckt schwach süß.

Hexantetrol-Tetranitrit $C_6H_{10}O_8N_4 = C_6H_{10}(O\cdot NO)_4$, s. Verbindung $C_6H_{10}O_8N_4$ im Text bei Diallyl, S. 254.

2. Derivate von *Hexantetrolen* $C_6H_{14}O_4$ *mit unbekannter Hydroxylstellung.*

Divinylglykol-dihypochlorit $C_6H_{12}O_4Cl_2 = C_6H_8Cl_2(OH)_4$. *B.* Aus Divinylglykol und HClO bei 0° (GRINER, *A. ch.* [6] **26**, 377). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 204° bis 206° unter Verlust von HCl.

Mannitdichlorhydrin $C_6H_{12}O_4Cl_2 = C_6H_8Cl_2(OH)_4$. *B.* Beim Erhitzen von d-Mannit mit Salzsäure (BOUCHARDAT, *A. ch.* [5] **6**, 114). Aus Isomannid und höchst konzentrierter Chlorwasserstoffsäure im Rohr bei 100° (FAUCONNIER, *Bl.* [2] **41**, 121). — *Darst.* Man erhitzt 1 Tl. Mannit mit 10 Tln. Salzsäure (spez. Gew.: 1,19) 20 Stunden lang auf 105° bis 107° und verdunstet dann die Lösung bei 40° zum Sirup. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt, abgepreßt und aus Alkohol, unter Zusatz von Tierkohle, umkrystallisiert (SIWOLOBOW, *A.* **233**, 369). — Monokline (B., *A. ch.* [5] **6**, 114) Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 174°. $[\alpha]_D^{16}$: —3,75° (in Wasser, 0,957 g in 20,5 ccm Lösung) (B.). Löslich in 22 Tln. Wasser von 14° (B.). 100 Tle. absol. Alkohol lösen bei 15° 2,4 Tle. und bei Siedehitze 15,5 Tle. (S.). Unlöslich in kaltem Äther (B.). Wird von Silberlösung nicht gefällt (B.). — Zersetzt sich rasch beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Mannitanmonochlorhydrin (B.). Wird von Natriumamalgam erst in Mannitanmonochlorhydrin und dann in β-Mannid $C_6H_{10}O_4$ übergeführt (S.).

Tetranitrat des Mannitdichlorhydrins $C_6H_8O_{12}N_4Cl_2 = C_6H_8Cl_2(O\cdot NO_2)_4$. *B.* Beim Behandeln von Mannitdichlorhydrin mit Salpeterschwefelsäure (BOUCHARDAT, *A. ch.* [5] **6**, 126). — Nadeln. F: 145°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, wenig löslich in Eisessig. Schwach rechtsdrehend.

Dulcitdichlorhydrin $C_6H_{12}O_4Cl_2 = C_6H_8Cl_2(OH)_4$. *B.* Man erhitzt 48 Stunden lang 1 Tl. Dulcit oder besser Dulcitanmonochlorhydrin mit 10—22 Tln. bei 0° gesättigter Salzsäure auf 100° (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] **27**, 174). — Tafeln. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — Zerfällt bei 180° und ebenso beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol in HCl und Dulcitanmonochlorhydrin. Gibt mit gesättigter Salzsäure bei —10° ein sehr unbeständiges Additionsprodukt. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht bei 100° Dulcitamin $C_6H_9(OH)_5\cdot NH_2$ (s. Syst. No. 356). Einw. von PCl_5: B.

Tetranitrat des Dulcitdichlorhydrins $C_6H_8O_{12}N_4Cl_2 = C_6H_8Cl_2(O\cdot NO_2)_4$. *B.* Durch Lösen von 1 Tl. Dulcitdichlorhydrin in $2^1/_2$ Tln. rauchender Salpetersäure und Hinzufügen der doppelten Menge Schwefelsäure (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] **27**, 192). — Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 106°. Unlöslich in Wasser und Äther, sehr leicht löslich in kochendem Alkohol. — Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Alkohol.

Dulcitchlorbromhydrin $C_6H_{12}O_4ClBr = C_6H_8ClBr(OH)_4$. *B.* Man erhitzt eine Stunde lang 1 Tl. Dulcitanchlorhydrin mit 12 Tln. gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100° (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] **27**, 190). — Krystalle. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Unlöslich in kaltem Wasser. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in HBr und Dulcitanmonochlorhydrin. Geht beim Erhitzen mit überschüssiger rauchender Salzsäure auf 100° in Dulcitchlorhydrin über.

Tetranitrat des Dulcitchlorbromhydrins $C_6H_8O_{12}N_4ClBr = C_6H_8ClBr(O\cdot NO_2)_4$. Krystalle. F: 115° (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] **27**, 194).

Mannitdibromhydrin $C_6H_{12}O_4Br_2 = C_6H_8Br_2(OH)_4$. *B.* Durch Erhitzen von d-Mannit mit Bromwasserstoffsäure (BOUCHARDAT, *A. ch.* [5] **6**, 120). — Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 178°. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther, löslich in heißem Wasser. — Wird beim Kochen mit Wasser rasch zersetzt in HBr und Mannitanmonobromhydrin, resp. Mannitan. Geht beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° in Mannitdichlorhydrin über.

Tetranitrat des Mannitdibromhydrins $C_6H_8O_{12}N_4Br_2 = C_6H_8Br_2(O\cdot NO_2)_4$. F: 148°. Noch weniger löslich als die analoge Chlorverbindung (BOUCHARDAT, *A. ch.* [5] **6**, 127).

Dulcitdibromhydrin $C_6H_{12}O_4Br_2 = C_6H_8Br_2(OH)_4$. *B.* Aus 1 Tl. Dulcit und 10 Tln. Bromwasserstoffsäure (spez. Gew.: 1,7) bei 100° (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] **27**, 182). — Tafeln. Verliert oberhalb 100° Bromwasserstoff. Unlöslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Bromwasserstoffsäure. — Wird beim Kochen mit wäßrigen Alkalien erst in Dulcitanmonobromhydrin und dann in Dulcitan übergeführt.

Tetranitrat des Dulcitdibromhydrins $C_6H_8O_{12}N_4Br_2 = C_6H_8Br_2(O\cdot NO_2)_4$. Krystalle F: 110° (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] **27**, 193).

4. Alkohole $C_8H_{18}O_4$.

1. ***Octantetrol-(4.5.x.x)*** $C_8H_{18}O_4 = CH_3\cdot C_2H_3(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C_2H_3(OH)\cdot CH_3$.

x.x-Dichlor-octantetrol(-4.5.x.x), Dichlorhydrin des Octanhexols-(2.3.4.5.6.7) $C_8H_{16}O_4Cl_2 = CH_3\cdot C_2H_3Cl(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C_2H_3Cl(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Dipropenyläthylenglykol $CH_3\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH:CH\cdot CH_3$ und unterchloriger Säure (CHARON, *A. ch.* [7] **17**, 275). — Blättchen. F: 222—223°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht löslich in heißem Wasser. Flüchtig mit Wasserdampf unter vermindertem Druck.

2. ***2.5-Dimethyl-hexantetrol-(1.2.5.6)*** $C_8H_{18}O_4 = HO\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei anhaltendem Erhitzen von (1 Vol.) Diisobutenyldioxyd $C_8H_{14}O_2$ (s. Syst. No. 2669) mit (3—4 Vol.) Wasser (PRZIBYTEK, *B.* **20**, 3244). Bei 8-tägigem Kochen des Additionsproduktes $C_8H_{16}O_2Cl_2$ von HClO an Diisobutenyl mit viel Wasser und etwas K_2CO_3 (PRZIBYTEK). — Dickflüssig. Schmeckt bitter. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

3. ***2.5-Dimethyl-hexantetrol-(2.3.4.5)*** $C_8H_{18}O_4 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Das Einwirkungsprodukt von HClO auf Diisocrotyl $(CH_3)_2C:CH\cdot CH:C(CH_3)_2$ liefert mit festem Kali ein Dioxyd, das sich mit Wasser zu 2.5-Dimethyl-hexantetrol-(2.3.4.5) verbindet (PRZIBYTEK, Ж. **20**, 511; *B.* **21**, 710). Entsteht auch beim Erhitzen des Einwirkungsproduktes von HClO auf Diisocrotyl mit Wasser, PbO und etwas Alkohol auf 100° (PRZ.). — Prismen. Verwittert an der Luft; verliert über Schwefelsäure $1H_2O$ und schmilzt dann bei 152—154°.

5. 2.2.5.5-Tetramethyl-hexantetrol-(1.3.4.6) (?) $C_{10}H_{22}O_4 = HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot OH$ (?).

B. Durch Reduktion von $OHC\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CHO$ (?) mit Aluminiumamalgam in alkoh. Lösung (ROSINGER, *M.* **28**, 952). — Wasserhelle Krystalle. F: 127°.

2. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n}O_4$.

Äthentetrol $C_2H_4O_4 = (HO)_2C:C(OH)_2$.

Verbindung $C_{10}H_{20}S_4 = (C_2H_5\cdot S)_2C:C(S\cdot C_2H_5)_2$ s. Syst. No. 96.

E. Pentaoxy-Verbindungen.

(Fünfwertige Alkohole.)

Pentaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n+2}O_5$.

1. Pentanpentole-(1.2.3.4.5), α.β.γ.δ.ε-Pentaoxy-pentane, Pentite $C_5H_{12}O_5 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$.

1. ***Adonit*** $C_5H_{12}O_5 = HO\cdot CH_2\cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}}—\overset{H}{\underset{OH}{C}}—\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CH_2\cdot OH$. *V.* In Adonis vernalis (MERCK, *Ar.* **231**, 129; *B.* **26**, 633). — *B.* Durch Reduktion von l-Ribose mit Natriumamalgam (E. FISCHER, *B.* **26**, 638). — Große Prismen aus Wasser. Kurze Nadeln aus Alkohol. F: 102°. Äußerst leicht löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin. Die wäßr. Lösung schmeckt anfänglich süß (M.). Ist auch bei Gegenwart von Borax inaktiv (M.; E. F., *B.* **26**, 635). — Bei der Oxydation mit Brom und Soda

wird ein Produkt gebildet, welches mit Phenylhydrazin dl-Arabinosephenylosazon liefert (E. F., *B.* **26**, 637; **27**, 2491). Bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd und Salzsäure entsteht dl-Riboketose (NEUBERG, *B.* **35**, 2629). Reduziert nicht FEHLINGsche Lösung (M.). Mit Benzaldehyd und verdünnter Schwefelsäure entsteht Dibenzylidenadonit $C_5H_8O_5(CH\cdot C_6H_5)_2$ (E. F., *B.* **26**, 637). Übergang des Adonits in Stärke in den Blättern von Adonis vernalis: TREBOUX, *C.* **1909** II, 1479.

2. ***Arabite*** $C_5H_{12}O_5$ =

```
            H   H   OH                                   OH  OH  H
I. HO·CH₂·C — C — C·CH₂·OH   und   II. HO·CH₂·C — C — C·CH₂·OH.
            OH  OH  H                                    H   H   OH
```

a) ***d-Arabit*** (Konfiguration entsprechend Formel I). *B.* Durch Reduktion von d-Arabinose (RUFF, *B.* **32**, 555), sowie von d-Lyxose (BERTRAND, *Bl.* [3] **15**, 593; RUFF, OLLENDORFF, *B.* **33**, 1802) mit Natriumamalgam. — Große prismatische Krystalle von süßem Geschmack. F: 103° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in 48 Tln. 90%/$_0$igem Alkohol von 12°. $[\alpha]_D^{20}$: +7,7° in gesättigter Boraxlösung (c = 9,2597) (R.). — Oxydation mit H_2O_2 und Ferrosulfat zur d-Arabinoketose: NEUBERG, *C.* **1902** I, 1077; *B.* **35**, 962. Verhalten im Tierkörper: NEUBERG, WOHLGEMUTH, *B.* **34**, 1748; *H.* **35**, 62.

d-Arabitpentanitrat $C_5H_7O_{15}N_5 = O_2N\cdot O\cdot CH_2\cdot[CH(O\cdot NO_2)]_3\cdot CH_2\cdot O\cdot NO_2$. Weiße sirupöse Masse, löslich in Alkohol, Äther, Aceton (VIGNON, GERIN, *C. r.* **133**, 641). — Reduziert stark FEHLINGsche Lösung.

b) ***l-Arabit*** (Konfiguration entsprechend Formel II). *B.* Beim Behandeln einer wäßrigen Lösung von l-Arabinose $C_5H_{10}O_5$ mit Natriumamalgam; die Lösung muß durch verd. Schwefelsäure stets neutral gehalten werden (KILIANI, *B.* **20**, 1234, 1571). — Warzen. F: 102°. Schmeckt süß. Sehr leicht löslich in Wasser und in kochendem Alkohol von 90%/$_0$ (K.). Löslich in 46 Tln. 90%/$_0$igem Alkohol von 12° (RUFF, *B.* **32**, 556). Erscheint in wäßr. Lösung inaktiv, ist in gesättigter Boraxlösung aber schwach linksdrehend (E. FISCHER, STAHEL, *B.* **24**, 538). Molekulare Verbrennungswärme bei konst. Vol.: 611,7 Cal., bei konst. Druck: 612,0 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **45**, 329). — Bei der Elektrolyse in wäßr. Lösung entsteht neben anderen Produkten (Arabinoson, Arabinoketose [?]) wenig l-Arabinose (NEUBERG, *Bio. Z.* **17**, 273, 285). Reduziert nicht FEHLINGsche Lösung (K.). Wird vom Sorbosebacterium zu l-Arabinoketose oxydiert (BERTRAND, *C. r.* **126**, 763; *Bl.* [3] **19**, 347; *A. ch.* [8] **3**, 209). Verhalten im Tierkörper: NEUBERG, WOHLGEMUTH, *H.* **35**, 62.

c) ***dl-Arabit, racem. Arabit*** (Formel I und Formel II). *B.* Aus gleichen Teilen d- und l-Arabit in wäßriger Lösung (RUFF, *B.* **32**, 556). — Prismatische Krystalle aus 90%/$_0$igem Alkohol. F: 105—106° (korr.). Löslich in 66 Tln. 90%/$_0$igem Alkohol von 12° (R.). — Verhalten im Tierkörper: NEUBERG, WOHLGEMUTH, *H.* **35**, 62.

```
                                      OH  H   OH
3. Xylit C₅H₁₂O₅ = HO·CH₂·C — C — C·CH₂·OH.
                                      H   OH  H
```

B. Bei der Reduktion von l-Xylose mit Natriumamalgam (BERTRAND, *Bl.* [3] **5**, 555; E. FISCHER, STAHEL, *B.* **24**, 538). — *Darst.* Man trägt bei 10° während $1^1/_2$ Stunden 300 g Natriumamalgam (von $2^1/_2$%/$_0$) in eine stets schwach sauer gehaltene Lösung von 20 g Xylose in 200 ccm Wasser ein, läßt dann schwach alkalisch werden und setzt im Laufe von $1^1/_2$ Stunden noch 100 g Natriumamalgam hinzu; dann neutralisiert man mit H_2SO_4, engt ein, fällt mit etwa der fünffachen Menge absolutem Alkohol, verdampft das Filtrat und zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus (E. FISCHER, *B.* **27**, 2487). — Schwach süßer Sirup (B., *Bl.* [3] **5**, 556). Die wäßrige Lösung bleibt auch nach dem Zusatz von Borax inaktiv (E. F., ST., *B.* **24**, 538; E. F., *B.* **24**, 1839 Anm. 3). — Durch Oxydation mit Brom und Soda wird ein Prod. gebildet, das mit Phenylhydrazin dl-Xylosephenylosazon liefert (E. FISCHER, *B.* **27**, 2487). Bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd und Salzsäure entsteht dl-Xyloketose (NEUBERG, *B.* **35**, 2626). Liefert mit HI n-sek.-Amyljodid $CH_3\cdot CHI\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ (B., *Bl.* [3] **5**, 740). Wird vom Sorbosebacterium nicht angegriffen (BERTRAND, *C. r.* **126**, 763; *Bl.* [3] **19**, 347; *A. ch.* [8] **3**, 201).

Xylitpentanitrat $C_5H_7O_{15}N_5 = O_2N\cdot O\cdot CH_2\cdot[CH(O\cdot NO_2)]_3\cdot CH_2\cdot O\cdot NO_2$. Sirup. Explosiv (BERTRAND, *Bl.* [3] **5**, 740).

2. Hexanpentole-(1.2.3.4.5), α.β.γ.δ.ε-Pentaoxy-hexane, Methylpentite $C_6H_{14}O_5 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$.

1. ***Rhamnit*** $C_6H_{14}O_5 = CH_3\cdot\underset{H}{\overset{OH}{C}}—\underset{H}{\overset{OH}{C}}—\underset{OH}{\overset{H}{C}}—\underset{OH}{\overset{H}{C}}\cdot CH_2\cdot OH$ [1]). Zur Konfiguration vgl. E. FISCHER, MORRELL, *B.* **27**, 384. — *B.* Bei allmählichem Versetzen einer gekühlten 10%igen Lösung von Rhamnose mit Natriumamalgam (mit $2^1/_2$% Natrium); man hält die Reaktion während der ersten Hälfte der Operation schwach sauer und später ganz schwach alkalisch (E. FISCHER, PILOTY, *B.* **23**, 3103, 3827). — Anscheinend trikline (HAUSHOFER, *B.* **23**, 3103) Prismen (aus Aceton). F: 121°. Destilliert zum Teil unzersetzt. Schmeckt süß. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in $CHCl_3$ und Aceton, fast unlöslich in Äther. $[\alpha]_D^{20}$: +10,7° (in wäßr. 8,648%iger Lösung) (E. F., P.). — Liefert mit Formaldehyd und Salzsäure Dimethylenrhamnit (WEBER, TOLLENS, *B.* **30**, 2512; *A.* **299**, 321).

Rhamnitpentanitrat $C_6H_9O_{15}N_5 = CH_3\cdot[CH(O\cdot NO_2)]_4\cdot CH_2\cdot O\cdot NO_2$. Weiße pastenartige Masse. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Aceton (VIGNON, GERIN, *C. r.* **133**, 641). — Reduziert stark FEHLINGsche Lösung.

2. ***Rhodeit und Fucit*** $C_6H_{14}O_5 =$

I. $CH_3\cdot CH(OH)\cdot\underset{H}{\overset{OH}{C}}—\underset{H}{\overset{OH}{C}}—\underset{OH}{\overset{H}{C}}\cdot CH_2\cdot OH$ und II. $CH_3\cdot CH(OH)\cdot\underset{OH}{\overset{H}{C}}—\underset{OH}{\overset{H}{C}}—\underset{H}{\overset{OH}{C}}\cdot CH_2\cdot OH$.

a) ***Rhodeit*** (Konfiguration entsprechend Formel I). *B.* Durch Reduktion von Rhodeose mit Natriumamalgam in schwach alkal. Lösung (Alkalinität der Lösung nicht über $^1/_2$% NaOH) (VOTOČEK, BULÍŘ, *C.* **1906 I**, 1818). — Weiße Täfelchen. F: 153,5°. Destilliert unzersetzt. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. 100 Tle. absoluten Alkohols lösen bei 18,5° 0,245 Tle. Rhodeit; 100 Tle. Alkohol (von 96,2%) lösen 0,391 Tle. $[\alpha]_D$ in 5,9%iger Lösung: —1,45°; $[\alpha]_D^{20}$ in 10%iger Boraxlösung: —4,6°. — Wird vom Sorbosebacterium nicht oxydiert.

b) ***Rhodeit und Fucit, racem. Rhodeit, racem. Fucit*** (Formel I und Formel II). *B.* Durch Reduktion des Racemats aus Rhodeose und Fucose mit Natriumamalgam (VOTOČEK, BULÍŘ, *C.* **1906 I**, 1819). — Weiße Tafeln. F: 168°. Destilliert unzersetzt. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

3. **Heptanpentol-(1.2.4.6.7)** $C_7H_{16}O_5 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Entsteht neben Hepten-(1)-triol-(4.6.7) bei der Oxydation von Diallylcarbinol mit einer neutralen Permanganatlösung von 1% (DUBINIEWICZ, Ж. **21**, 467; *B.* **22** Ref., 802). — Flüssig. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Schmeckt rein süß.

4. **4-Methyl-heptanpentol-(1.2.4.6.7)** $C_8H_{18}O_5 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Oxydation von Methyldiallylcarbinol (13 g) in 1%iger wäßr. Lösung mit $KMnO_4$ (30 g); wird durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther gereinigt (MAXIMOWITSCH, *C.* **1900 I**, 1064). — Dickflüssiger süßer Sirup. — Beim Acetylieren entsteht das Tetracetat und nur wenig Pentaacetat.

5. **4-Propyl-heptanpentol-(1.2.4.6.7)** $C_{10}H_{22}O_5 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C(C_3H_7)(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Oxydation von 14 g Propyldiallylcarbinol mit 20 g $KMnO_4$; das Rohprodukt wird acetyliert, das Reaktionsprodukt gereinigt und alsdann mit $Ba(OH)_2$ verseift (MARKO, *C.* **1901 I**, 997). — Beim Acetylieren mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohr bei 100° erhält man ein Gemisch, bestehend aus dem Pentaacetylderivat des fünfwertigen Alkohols und dem Tetraacetylderivat eines vierwertigen ungesättigten Alkohols.

---

[1]) Die Konfiguration des Rhamnits ist nach dem für die 4. Auflage geltenden Literatur-Schlußtermin (1. I. 1910) durch Untersuchungen von E. FISCHER, ZACH (*B.* **45**, 3762 [1912]) vollständig aufgeklärt worden.

F. Hexaoxy-Verbindungen.

(Sechswertige Alkohole.)

Hexaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n+2}O_6$.

1. Hexanhexole-(1.2.3.4.5.6), α.β.γ.δ.ε.ζ-Hexaoxy-hexane, Hexite $C_6H_{14}O_6$ = $HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$.

1. *Talite* $C_6H_{14}O_6$ =

```
              H   OH  OH  OH                           OH  H   H   H
I. HO·CH₂·C   C — C — C·CH₂·OH  und  II. HO·CH₂·C — C — C — C·CH₂·OH.
              OH  H   H   H                            H   OH  OH  OH
```

a) ***d-Talit*** (Konfiguration entsprechend Formel I). *B.* Durch Reduktion von d-Talose mit Natriumamalgam (E. FISCHER, *B.* **27**, 1527; vgl. BERTRAND, BRUNEAU, *C. r.* **146**, 482; *Bl.* [4] **3**, 495). — Zerfließliche Prismen aus Alkohol. F: 86° (MAQUENNEscher Block) (BERTR., BR.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, sehr wenig in Äther (E. F.). Schmeckt süß. $[\alpha]_D^{16}$: +3,05° (in 10%iger wäßr. Lösung) (BERTR., BR.). Die Drehung wird durch Zusatz von Borax und Alkali umgekehrt (E. F.). — Liefert eine charakteristische Tribenzalverbindung.

b) ***dl-Talit*** (Formel I und Formel II). *B.* Man oxydiert Dulcit mit PbO_2 und Salzsäure und reduziert die entstandene Ketose (dl-Tagatose {vgl. NEUBERG, *B.* **35**, 2629}) mit Natriumamalgam; man reinigt über die Benzalverbindung (E. FISCHER, *B.* **27**, 1529). — Nadeln (aus Essigester). F: 66—67°. Sehr leicht löslich in Wasser und warmem Alkohol.

2. *Sorbite* $C_6H_{14}O_6$ =

```
                 H   H   OH  H                             OH  OH  H   OH
III. HO·CH₂·C — C — C — C·CH₂·OH  und IV. HO·CH₂·C — C — C — C·CH₂·OH.
                 OH  OH  H   OH                            H   H   OH  H
```

a) ***d-Sorbit*** (Konfiguration entsprechend Formel III). *V.* In reifenden (MÜNZEL, s. DÖRNER, *B.* **27**, 345) Vogelbeeren [den Früchten von Sorbus Aucuparia L. (Pirus Aucuparia Gärtn.)] (BOUSSINGAULT, *A. ch.* [4] **26**, 376; VINCENT, *Bl.* [2] **34**, 218; HITZEMANN, TOLLENS, *B.* **22**, 1048), in Kirschen, Pflaumen, Birnen, Äpfeln, Mispeln, in den Früchten des Kirschlorbeers und anderer Rosaceen (VINCENT, DELACHANAL, *C. r.* **108**, 354; **109**, 677; **114**, 486). Wurde auch aus Rückständen der Zuckerfabrikation isoliert (v. LIPPMANN, *B.* **25**, 3218). — *B.* Durch Reduktion von d-Sorbose mit Natriumamalgam (V., DEL., *C. r.* **111**, 51), neben d-Idit (LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* **19**, 3, 7; BERTRAND, *A. ch.* [8] **3**, 240). Durch Reduktion von d-Fructose mit Natriumamalgam, neben d-Mannit (E. FISCHER, *B.* **23**, 3684). Durch Reduktion von d-Glykose mit Natriumamalgam (MEUNIER, *C. r.* **111**, 49) oder mit metallischem Calcium in Wasser im CO_2-Strom (NEUBERG, MARX, *C.* **1907 I**, 1321). — Isolierung von d-Sorbit aus dem Saft der Vogelbeeren: V., DEL., *C. r.* **108**, 147. Zur Abscheidung und Reindarstellung des d-Sorbits eignet sich seine Dibenzalverbindung (F: 162°) (MEU., *A. ch.* [6] **22**, 427, 431).

Nadeln mit $^1/_2H_2O$ (BOU.; vgl. E. F., *B.* **23**, 3686) oder $1H_2O$ (H., T., *B.* **22**, 1048). Schmilzt wasserfrei unscharf gegen 110° (BOU., v. L., *B.* **25**, 3220), wasserhaltig ebenfalls unscharf gegen 100° und niedriger (BOU.; E. F.). Schmeckt süß (BOU.). Sehr leicht löslich in Wasser (BOU.; V., DEL., *C. r.* **108**, 148). Leicht löslich in heißem Alkohol, kaum in kaltem Alkohol (BOU.). Ist für sich schwach linksdrehend ($[\alpha]_D^{15}$: —1,73°) (V., DEL., *C. r.* **108**, 355), in Gegenwart von Borax schwach rechtsdrehend ($[\alpha]_D^{20}$: + 1,4°) (E. FISCHER, STAHEL, *B.* **24**, 2144), stärker rechtsdrehend in Gegenwart von Borax und Natronlauge (V., DEL., *C. r.* **108**, 355). Beeinflussung der Drehung durch saures Natrium- und Ammoniummolybdat: GERNEZ, *C. r.* **113**, 1031. Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 51). — Wird von Brom und Wasser zu einem Zucker oxydiert, der mit Phenylhydrazin d-Glykosazon liefert (V., DEL., *C. r.* **111**, 52). Ebenso wirken Brom und Soda ein (E. F., *B.* **23**, 3686). Gibt mit H_2O_2 in Gegenwart von Ferrosulfat ein Oxydationsprodukt, welches mit Phenylhydrazin d-Glykosazon liefert (FENTON, JACKSON, *Soc.* **75**, 10). H_2O_2 in Gegenwart von Chinhydron-Eisen oxydiert zu einem Zuckergemisch, in welchem d-Sorbose nachgewiesen werden kann (DE STOECKLIN, VULQUIN, *C. r.* **148**, 1406). Oxydation mit $KMnO_4$: V., DEL., *C. r.* **108**, 355. Reduziert nicht FEHLINGsche Lösung (BOU.). Liefert mit HI n-sek.-Hexyljodid

(V., DEL., *C. r.* 109, 677; H., T.). Gibt bei der Einw. von rauchender Salpetersäure ein explosives Nitrat (V., DEL., *C. r.* 108, 355). — d-Sorbit wird durch eine besondere Mikrobe (Sorbosebacterium, Bacterium xylinum) zu d-Sorbose oxydiert; auf diesem Vorgang beruht die Umwandlung von d-Sorbit in d-Sorbose im Vogelbeersaft (BERTRAND, *C. r.* 122, 900; *Bl.* [3] 15, 627; *A. ch.* [8] 3, 195, 227, 229; EMMERLING, *B.* 32, 541; LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* 19, 3 Anm. 1; s. auch A. FREUND, *M.* 11, 560; *J. pr.* [2] 43, 545). Saccharomyces mycoderma REES vermag diesen Vorgang (entgegen MATROT, *C. r.* 125, 874) nicht zu bewirken, sondern zersetzt d-Sorbit in CO_2 und Wasser (BE., *C. r.* 126, 653; *Bl.* [3] 19, 302; *A. ch.* [8] 3, 194). Ebensowenig führen Penicillium glaucum oder Mycoderma acetid-Sorbit in d-Sorbose über (BE., *A. ch.* [8] 3, 195, 227). — $Bi(NO_3)_3 + C_6H_{14}O_6$. *B.* Wird aus wäßr. Wismutnitrat-Sorbit-Lösung durch Aceton gefällt (VANINO, HARTL, *J. pr.* [2] 74, 145). Weißer, krystallinischer Niederschlag. Sehr leicht löslich in Wasser.

b) ***l-Sorbit*** (Konfiguration entsprechend Formel IV auf S. 533). *B.* Durch Reduktion von l-Sorbose mit Natriumamalgam, neben l-Idit (LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* 19, 7). Bei der Reduktion von l-Gulose mit Natriumamalgam (E. FISCHER, STAHEL, *B.* 24, 535, 2144). — Warzenförmig vereinigte Nädelchen mit $^1/_2H_2O$. F: ca. 75°. Dreht bei Gegenwart von Borax schwach nach links (E. F., ST.).

3. ***Mannite*** $C_6H_{14}O_6$ =

```
             H  H  OH OH                                 OH OH H  H
             .  .  .  .                                  .  .  .  .
I. HO·CH2·C—C—C—C·CH2·OH   und   II. HO·CH2·C—C—C—C·CH2·OH.
             .  .  .  .                                  .  .  .  .
             OH OH H  H                                  H  H  OH OH
```

a) ***d-Mannit*** (Konfiguration entsprechend Formel I). *V.* Sehr verbreitet im Pflanzenreiche. Von PROUST 1806 (*A. ch.* [1] 57, 143) in der offizinellen Manna — dem eingedickten Safte der Manna-Esche (Fraxinus ornus), der durch Einschnitte in den Baum erhalten wird, — entdeckt. Über den Gehalt verschiedener Sorten dieser Manna an d-Mannit vgl. z. B.: LEUCHTWEISS, *A.* 53, 124; TANRET, *Bl.* [3] 27, 963. Ist zu 52°/₀ vorhanden in der Manna von Olivenbäumen (TRABUT, BATTANDIER, *C. r.* 132, 225; BATTANDIER, *C.* 1901 I, 634); zu 80—90°/₀ in der Manna von Platanus orientalis (JANDRIER, *C. r.* 117, 498); zu ca. 90°/₀ in der (australischen) Manna von Myoporum platycarpum (vgl. FLÜCKIGER, *Ar.* 232, 313). Über das Vorkommen in einer weiteren Manna s. BERTHELOT, *A. ch.* [3] 46, 86. Der Schwamm Agaricus integer enthält 19—20°/₀ der Trockensubstanz an Mannit (THÖRNER, *B.* 11, 535; 12, 1635). Findet sich auch sonst vielfach in Pilzen, vgl. z. B.: LIEBIG, PELOUZE, *A. ch.* [2] 63, 138; *A.* 19, 283; KNOP, SCHNEDERMANN, *A.* 49, 243; SCHLOSSBERGER, DÖPPING, *A.* 52, 117; MÜNTZ, *A. ch.* [5] 8, 56; BISSINGER, *Ar.* 221, 339; BOURQUELOT, *C. r.* 108, 568; 111, 534, 578; ZEGA, *Ch. Z.* 24, 285; GAZE, *Ar.* 243, 79; ZELLNER, *M.* 27, 283; 29, 1177; H. u. A. EULER, *C.* 1906 I, 1107; BAMBERGER, LANDSIEDL, *M.* 27, 967. Ferneres darüber vgl. bei CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, 2. Aufl., Bd. I, S. 297 [Jena 1913]. Bildet einen Bestandteil mancher Flechten (ZOPF, *A.* 300, 354; 364, 275, 312). Findet sich auch in Algen; besonders in Laminaria-Arten (STENHOUSE, *A.* 51, 349; MÜTHER, TOLLENS, *B.* 37, 299, 301). Kommt ferner in vielen Phanerogamen vor, z. B. im Cambialsaft der Fichte (KACHLER, *M.* 7, 410); in Ephedra distachya (MEUNIER, *A. ch.* [6] 22, 431); in der Ananas (LINDET, *Bl.* [2] 40, 65); in den Wurzeln von Aconitum napellus (SMITH, *J.* 1850, 535); in den Früchten des Kirschlorbeers (VINCENT, DELACHANAL, *C. r.* 114, 486); in der Rinde von Canella alba (W. MEYER, v. REICHE, *A.* 47, 234); in den Früchten von Cactus opuntia (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 46, 85); in den Beeren von Hippophae rhamnoides (Sanddorn) (H. ERDMANN, *B.* 32, 3353); im Sellerie (Apium graveolens L.) (PAYEN, *A.* 12, 60); in der Hundspetersilie (Aethusa Cynapium L.) (POWER, TUTIN, *Am. Soc.* 27, 1470); in den Blättern (ROUSSIN, *J.* 1851, 550) und Zweigspitzen (LUDWIG, *J.* 1857, 503) von Syringa vulgaris; im Olivenbaum (DE LUCA, *J.* 1861, 740; 1862, 505; POWER, TUTIN, *Soc.* 93, 903, 916); in den belaubten Zweigen (Mai) von Jasminum officinale L. und Jasminum undiflorum Lindl., wahrscheinlich auch von Jasminum fruticans L. (VINTILESCO, *C.* 1907 II, 77); in den Blüten von Nyctanthes Arbor-tristis (HILL, SIRKAR, *Soc.* 91, 1503); in den Blüten von Linaria vulgaris (KLOBB, FANDRE, *Bl.* [3] 35, 1215); in Blättern und Rinde von Basanacantha spinosa var. ferox (GRÜTZNER, *Ar.* 233, 1); von Genipa brasiliensis (KWASNIK, *Ch. Z.* 16, 109); in der Frucht des Kaffeestrauchs (Coffea arabica) (BOUSSINGAULT, *C. r.* 91, 639). — d-Mannit findet sich im Roggenbrot und tritt nach Fütterung damit im Harn des Hundes auf, besonders reichlich, wenn gleichzeitig Morphium verabreicht wird (JAFFE, *H.* 7, 297, 304). Er bildet einen Bestandteil des normalen Menschenharns, und zwar kommen auf 100 Liter Harn ca. 2 g (DOMBROWSKI, *C. r.* 135, 246). — Weiteres über das Vorkommen vgl. bei MAQUENNE, Les sucres et leurs principaux dérivés [Paris 1900], S. 130, und in FEHLING, Neues

Handwörterbuch der Chemie, Bd. IV, S. 265. Vgl. auch weiter unten bei Bildung von d-Mannit.

B. d-Mannit entsteht vielfach aus Zuckern durch Gärungsprozesse, so bei der Milchsäuregärung des Zuckers (LIEBIG, *J.* 1847/48, 466; STRECKER, *A.* 92, 80), namentlich wenn man die Flüssigkeit sauer werden läßt (PASTEUR, *J.* 1857, 511); bei der schleimigen Gärung des Zuckers, wobei 100 Tle. Zucker 51,1 Tle. Mannit und 45,5 Tle. Gummi liefern (PASTEUR, *J.* 1861, 728). Das Auftreten von d-Mannit im Wein (vgl. darüber z. B. H. und A. MALBOT, *Bl.* [3] 11, 87, 176, 413) ist der Wirkung eines anaeroben Mikroorganismus auf d-Fructose zuzuschreiben (PEGLION, *C.* 1898 II, 442; GAYON, DUBOURG, *C.* 1901 II, 648; KAYSER, MANCEAU, *C. r.* 142, 725, 143, 247). Mannit wurde auch sonst vielfach in vergorenen Produkten gefunden, so z. B. im vergorenen Saft von Zwiebeln (FOURCROY, VAUQUELIN, *A. ch.* [1] 65, 166); von Zuckerrüben (PELOUZE, *A. ch.* [2] 47, 411, 419; SCHEIBLER, *B.* 6, 621; v. LIPPMANN, *B.* 25, 3219); anscheinend auch von Spargeln (VAUQUELIN, ROBIQUET, *A. ch.* [1] 57, 88, 93); ferner bei der Gärung von Zuckerrohrsaft in den Tropen (MARCANO, *C. r.* 108, 955); im Apfelwein (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 46, 83); im Feigenwein (CARLES, *C. r.* 112, 812). Die Auffindung von d-Mannit in Pflanzensäften (s. o. bei Vorkommen) wird vielleicht in manchen Fällen nicht auf einem primären Vorkommen, sondern auf einer erst sekundär durch Gärung bewirkten Bildung beruhen. — Auf rein chemischem Wege entsteht d-Mannit: Durch Reduktion von d-Mannose mit Natriumamalgam (E. FISCHER, HIRSCHBERGER, *B.* 21, 1808). Durch Reduktion von d-Fructose mit Natriumamalgam (KRUSEMANN, *B.* 9, 1466; MÜNTZ, AUBIN, *C. r.* 83, 1214; *A. ch.* [5] 10, 561, 562; SCHEIBLER, *B.* 16, 3010; BROWN, *Soc.* 49, 185 Anm.; HERZFELD, *A.* 244, 294), neben d-Sorbit (E. FISCHER, *B.* 23, 3684). Bildet sich daher auch bei der Reduktion von Invertzucker mit Natriumamalgam (LINNEMANN, *A.* 123, 137; DEWAR, *Z.* 1870, 413; MÜNTZ, AUBIN). Die von vielen Forschern (vgl. DEWAR, BOUCHARDAT, *Bl.* [2] 16, 38, 41; *A. ch.* [4] 27, 79, 87; KRUSEMANN; MÜNTZ, AUBIN; SCHEIBLER, *B.* 16, 3010; DAFERT, *B.* 17, 227; BROWN, *Soc.* 51, 642) beobachtete Bildung von d-Mannit bei der Reduktion von d-Glykose (bezw. invertiertem Milchzucker) mit Natriumamalgam ist darauf zurückzuführen, daß die d-Glykose durch das aus dem Natriumamalgam entstehende Alkali bei längerer Einw. zunächst z. T. in ein Produkt (d-Fructose bezw. d-Mannose) umgelagert wird, aus welchem weiter durch Reduktion mit Natriumamalgam d-Mannit entstehen kann (vgl. E. FISCHER, *B.* 23, 2133 Anm.; MEUNIER, *C. r.* 111, 49; LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* 14, 165, 203, 215 Anm.). Nach O'BRIEN, GUNN (D. R. P. 140318; *C.* 1903 I, 941), soll d-Mannit aus d-Glykose durch elektrolytische Reduktion entstehen.

Darst. Man löst 1 Tl. Manna in $^1/_2$ Tl. Wasser, klärt mit Eiweiß und filtriert siedend heiß. Der ausgeschiedene Mannit wird abgepreßt, mit kaltem Wasser angerührt, wieder abgepreßt, in 6—7 Tln. heißem Wasser gelöst und die Lösung mit Tierkohle behandelt (RUSPINI, *A.* 65, 203). — Man kocht den getrockneten Schwamm Agaricus integer wiederholt mit Alkohol aus (THÖRNER, *B.* 12, 1635). — Auch andere Pilze (vgl. BISSINGER, *Ar.* 221, 341; BOURQUELOT, *C. r.* 108, 569) dürften zur Darstellung von d-Mannit geeignet sein. Auch die Alge Laminaria saccharina wird als Ausgangsmaterial zur billigen Gewinnung von d-Mannit empfohlen (STENHOUSE, *A.* 51, 354). — Die Milchsäuregärung liefert größere Mengen d-Mannit (STRECKER, *A.* 92, 81). — Zur Abscheidung und Charakterisierung von d-Mannit eignet sich seine Tribenzalverbindung (MEUNIER, *A. ch.* [6] 22, 419, 430; vgl. E. FISCHER, FAY, *B.* 28, 1979).

Nadeln oder Prismen. Rhombisch (SCHABUS, *J.* 1854, 627). Dimorph (v. ZEPHAROVICH, *Z. Kr.* 13, 145). Krystallisationsgeschwindigkeit: BOGOJAWLENSKI, *Ph. Ch.* 27, 595. F: 166° (FAVRE, *A. ch.* [3] 11, 76; LANDOLT, *Ph. Ch.* 4, 366). Sublimiert bei längerem Schmelzen in geringem Betrage unzersetzt (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 302). Kp_1: 276—280°; $Kp_{3-3,5}$: 290—295° (KRAFFT, DYES, *B.* 28, 2587). D^{13}: 1,521 (PRUNIER, *Bl.* [2] 28, 556); D: 1,485—1,489 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). Schmeckt schwach süß (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 301). — 100 Tle. Wasser lösen bei 14° 13,0 Tle. d-Mannit (KRUSEMANN, *B.* 9, 1467), bei 16,5° 16,07 Tle. (ERLENMEYER, WANKLYN, *J.* 1862, 480; *A.* 135, 132), bei 18° 15,6 Tle. und bei 23° 18,5 Tle. (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 301). Löslichkeit in Wasser von 0—100°: FINDLAY, *Soc.* 81, 1218. Lösungswärme in Wasser: DE FORCRAND, *C. r.* 114, 226. 100 Tle. absoluter Alkohol lösen bei 14° 0,07 Tle. d-Mannit, 100 Tle. Alkohol (D: 0,8985) bei 15° 1,2 Tle. (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 301), 100 Tle. Alkohol (D: 0,905) bei 14° 1,58 Tle. (KRUSEMANN). Unlöslich in Äther. 100 Tle. der gesättigten Lösung in Pyridin enthalten bei 26° 0,47 Tle. d-Mannit (HOLTY, *C.* 1906 I, 917). — Ist für sich in wäßr. Lösung kaum merklich linksdrehend (BICHAT, s. PASTEUR, *C. r.* 77, 1192; BOUCHARDAT, *C. r.* 80, 122, 84, 35; *A. ch.* [5] 6, 134; MÜNTZ, AUBIN, *C. r.* 83, 1215; 84, 126; *A. ch.* [5] 10, 566). Wird bei Gegenwart von NaOH (BOUCH.; MÜ., AU.), von KOH, Kalk, Baryt, Magnesia (MÜ., AU.) stärker linksdrehend, während Ammoniak schwache Rechtsdrehung bewirkt (MÜ., AU.). Bei einem Gehalt von 8% Mannit und 8% NaOH ist z. B. $[\alpha]_D$: —3,4° (MÜ., AU.). Freie Borsäure

erzeugt schwache Rechtsdrehung (VIGNON, *C. r.* 77, 1191; *A. ch.* [5] 2, 440), Borax starke Rechtsdrehung (VIG., *C. r.* 77, 1192; 78, 148; *A. ch.* [5] 2, 441; vgl. BOUCH.; KLEIN, *C. r.* 86, 826; *Bl.* [2] 29, 357; E. FISCHER, *B.* 23, 385; LANDOLT, Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen und dessen praktische Anwendungen [Braunschweig 1898], S. 226). In einer Lösung, die in 100 Tln. 10 Tle. Mannit und 12,8 Tle. wasserfreien Borax enthält, ist $[\alpha]_D$: +22,5° (VIGNON; s. LANDOLT). Ähnlich wie Borax erzeugen Rechtsdrehung auch andere Borate (VIG.; BOUCH.), sowie auch andere Salze, z. B. Na_2CO_3, NaCl, Na_2SO_4 (MÜ., AU.), Wolframate (KLEIN, *C. r.* 89, 484), saures Natrium- und Ammoniummolybdat (GERNEZ, *C. r.* 112, 1360). Beeinflussung des Drehungsvermögens durch Arsensäure und Arseniate: VIG., *A. ch.* [5] 2, 446, durch Wismutnitrat, Uranylnitrat, alkalische Lösungen von Kupfersalzen: GROSSMANN, *B.* 38, 1717; *C.* 1905 II, 1237, 1624; 1907 I, 25; GROSSMANN, LOEB, *C.* 1908 II, 1996. — Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* 53, 51). — Oberflächenspannung: TRAUBE, *B.* 42, 2186. — Molekulare Verbrennungswärme bei konst. Vol.: 728,2 Cal. (BERTHELOT, VIEILLE, *A. ch.* [6] 10, 456), 727,6 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 45, 330); bei konst. Druck: 728,5 Cal. (BE., VIE.), 727,9 Cal. (ST., LA.). Spezifische Wärme: LUGININ, *A. ch.* [6] 27, 144. — Magnetische Drehung: PERKIN, *Soc.* 81, 188. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] 8, 313. Elektrische Leitfähigkeit und Gefrierpunkte von wäßr. Lösungen, die Mannit und Borsäure enthalten: MAGNANINI, *Ph. Ch.* 6, 58; *G.* 20, 428; 21 II, 134. — Löslichkeit von Ätzkalk in einer wäßr. Lösung von d-Mannit: BERTHELOT, *A. ch.* [3] 46, 177.

d-Mannit bleibt beim Erhitzen im geschlossenen Rohr bis 250° größtenteils unverändert (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 302). Von 200° an geht er in geringer Menge in amorphes Mannitan $C_6H_{12}O_5$ (S. 538) über (BERTH., *A. ch.* [3] 47, 307), während er bei der trocknen Destillation im Vakuum zwei Mol. Wasser verliert unter Bildung von Isomannid $C_6H_{10}O_4$ (S. 540) (FAUCONNIER, *C. r.* 95, 991; *Bl.* [2] 41, 119). Beim Erhitzen mit wenig Wasser im geschlossenen Rohr liefert er bei 280° Mannitäther $C_6H_{13}O_5 \cdot O \cdot C_6H_{13}O_5$ (S. 542) und krystallisiertes Mannitan $C_6H_{12}O_5$ (S. 539), bei 287° Mannitäther und amorphes Mannitan und bei 295° nur amorphes Mannitan (VIGNON, *A. ch.* [5] 2, 464, 472). Anhydrisierung findet auch vielfach statt, wenn d-Mannit mit anderen Reagenzien, besonders Säuren (Spezielles über die Einw. von Säuren vgl. auch weiter unten) auf höhere Temp. erhitzt wird, wobei dann das Anhydroprodukt häufig in Form von Derivaten auftritt. So entsteht aus d-Mannit beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure oder Salzsäure und Alkohol auf 100° (BERTH., *A. ch.* [3] 47, 306) oder mit konz. Schwefelsäure auf 125° (VIG., *A. ch.* [5] 2, 459) amorphes Mannitan; mit H_3PO_4 und bei genügend langem Erhitzen auch mit H_3PO_3 werden Isomannid bezw. Ester desselben gebildet (CARRÉ, *C. r.* 136, 306; 137, 517; *A. ch.* [8] 5, 397, 424). Mit organischen Säuren bzw. Säureanhydriden bilden sich, wenn hoch genug erhitzt wird, neben den Mannitestern oder statt ihrer die Mannitanester (BERTH., *A. ch.* [3] 47, 312, 344; VAN BEMMELEN, *J.* 1858, 435; SCHÜTZENBERGER, *A.* 160, 92; BOUCHARDAT, *A. ch.* [5] 6, 105, 128); beim Erhitzen mit Buttersäure auf 200—250° wurde neben Mannitandi- und -tetrabutyrat Mannid $C_6H_{10}O_4$ (S. 540) erhalten (BERTH., *A. ch.* [3] 47, 313; LIEBERMANN, *B.* 17, 874). Bei der trocknen Destillation mit NaOH wird Isomannid gebildet (FAUC.). Mit Äthylbromid und Kali bei 100° entsteht Mannitandiäthyläther (BERTH., *A. ch.* [3] 47, 341).

Bei der Elektrolyse einer mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten wäßr. d-Mannitlösung entstehen CO, CO_2, Polyoxymethylen, Ameisensäure, Oxalsäure, eine sirupförmige, unbeständige, zweibasische Säure $C_4H_6O_8$ (?) (vgl. IWIG, HECHT, *B.* 19, 469 Anm.) und Zucker (RENARD, *A. ch.* [5] 17, 316). Bei der Elektrolyse in rein wäßr. Lösung entsteht hauptsächlich d-Fructose neben etwas Glykoson, einer Oxosäure, Ameisensäure und anderen Produkten (NEUBERG, *Bio. Z.* 17, 283). Platinmohr oxydiert den in Wasser gelösten Mannit zu Mannitsäure $C_6H_{12}O_7$ (?) (vgl. E. FISCHER, HIRSCHBERGER, *B.* 22, 3223) und einem früher als Mannitose bezeichneten Gemisch von d-Fructose und d-Mannose (v. GORUP-BESANEZ, *A.* 118 259; DAFERT, *B.* 17, 228; *J.* 1884, 939; E. FISCHER, *B.* 20, 831; E. F., HIRSCHBERGER, *B.* 21, 1805). Ein solches Zuckergemisch entsteht auch bei der Oxydation durch Ozon (HARRIES, LANGHELD, *H.* 51, 382) und anscheinend auch durch H_2O_2 in Gegenwart von Chinhydron-Eisen (DE STOECKLIN, VULQUIN, *C. r.* 148, 1405). FENTON, JACKSON (*Soc.* 75, 8) erhielten mit H_2O_2 in Gegenwart von Ferrosulfat d-Mannose. Mannit wird auch durch Chinon bei gleichzeitiger Belichtung in d-Mannose verwandelt (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] 10 I, 95). Mit Salpetersäure wurden erhalten: d-Fructose und d-Mannose (DA., *B.* 17, 228; *J.* 1884, 940; E. F., *B.* 20, 831; E. F., HI., *B.* 21, 1805), d-Mannozuckersäure, Oxalsäure (BACKHAUS, *J.* 1860, 522; EASTERFIELD, *Soc.* 59, 306) und Traubensäure (CARLET, *C. r.* 53, 343). Bei der vorsichtigen Oxydation mit verdünnter wäßr. $KMnO_4$-Lösung werden d-Fructose und d-Mannose gebildet (DA., *B.* 17, 228; 19, 912; *J.* 1884, 939; vgl. E. F., HI., *B.* 21, 1805); mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung entstehen CO_2, Ameisensäure, Oxalsäure, eine Weinsäure (HECHT, IWIG, *B.* 14, 1760) und Erythronsäure $C_4H_8O_5$ (IWIG, HECHT, *B.* 19, 468, 1561); beim Behandeln mit Braunstein und Schwefelsäure ent-

stehen nach BACKHAUS (*J.* 1860, 523) Ameisensäure und Acrolein, nach IWIG, HECHT (*B.* 19, 472) CO_2, Ameisensäure und Erythronsäure. Mannit reduziert nicht FEHLINGsche Lösung (BERTH., *A. ch.* [3] 47, 303; vgl. dazu WITTSTEIN, *J.* 1866, 672; BODENBENDER, *B.* 1, 136; HABERMANN, HÖNIG, *M.* 5, 215). Er reduziert selbst bei Siedehitze nicht die Lösungen von $HgCl_2$, $AgNO_3$, $AuCl_3$, reduziert aber Silberoxyd oder Silberacetat (HIRZEL, *A.* 131, 54). Über Oxydation durch Mikroorganismen vgl. weiter unten.

Mannit gibt beim Destillieren mit Jodwasserstoffsäure normales (LE BEL, WASSERMANN, *C. r.* 100, 1590) sekundäres (KOLBE, *A.* 132, 115) Jodhexan (ERLENMEYER, WANKLYN, *J.* 1861, 731; *A.* 135, 130), welches ein Gemisch von 60—65% 2-Jodhexan und 35 bis 40% 3-Jodhexan ist (MICHAEL, *J. pr.* [2] 60, 422; M., HARTMANN, *B.* 40, 142; RASETTI, *Bl.* [3] 33, 691; vgl auch COMBES, LE BEL, *Bl.* [3] 7, 551). Beim Erhitzen mit Salzsäure können Mannitdichlorhydrin (BOUCHARDAT, *A. ch.* [5] 6, 114) oder Mannitandichlorhydrin (BERTH., *A. ch.* [3] 47, 334) entstehen. Beim Erhitzen mit PCl_5 in Gegenwart von etwas $POCl_3$ unterhalb 145° wird Mannithexachlorhydrin $C_6H_8Cl_6$ gebildet (MOURGUES, *C. r.* 111, 111). P_2I_4 spaltet CH_2I_2 ab (BUTLEROW, *A.* 111, 247 Anm.). — Mit Salpeterschwefelsäure entsteht hauptsächlich Mannithexanitrat und etwas Mannitpentanitrat (S. 542). Beim kurzen Erhitzen von Mannit mit phosphoriger Säure wird der Ester $H_2O_2P\cdot O\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot O\cdot PO_2H_2$, bei fortgesetztem Erhitzen der Monophosphorigsäureester des Isomannids $C_6H_8O_2(OH)\cdot O\cdot PO_2H_2$ (S. 541) gebildet (CARRÉ, *C. r.* 137, 517; *A. ch.* [8] 5, 424); mit H_3PO_4 entstehen nur Phosphorsäureester des Isomannids (C., *C. r.* 136, 306; *A. ch.* [8] 5, 397). Durch Erhitzen von 3 Tln. Borsäure mit 4 Tln. Mannit auf 140—150°, Lösen in Wasser und Behandeln mit $BaCO_3$ stellte KLEIN (*C. r.* 86, 827; *Bl.* [2] 29, 363) eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{12}H_{24}O_{17}B_4Ba$ (Krystallpulver, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol) dar. — Mannit liefert bei der trocknen Destillation mit NH_4Cl Mannitin $C_6H_8N_2$ (S. 542) (SCICHILONE, DENARO, *G.* 12, 418). Bei der trocknen Destillation mit Kalk (FAVRE, *A. ch.* [3] 11, 79; vgl. E. FISCHER, LAYCOCK, *B.* 22, 101), sowie beim Schmelzen mit Ätzkali (GOTTLIEB, *A.* 52, 122) werden dieselben Produkte erhalten wie aus Rohrzucker. Mannit wird durch ammoniakalisches Kupfersulfat gefällt (dies kann zur Trennung von anderen, nicht fällbaren Pflanzenbestandteilen, wie Gummi, Pektinstoffen usw. dienen) (GUIGNET, *C. r.* 109, 529); die Fällung gibt mit Ammoniak eine blaue Lösung. Er verhindert die Fällung von Eisenoxyd usw. durch Alkalien (H. ROSE; nach 3. Aufl. dieses Handbuchs, Bd. I, S. 285). Verzögernde Wirkung von Mannit auf die Oxydation von Natriumsulfit durch Sauerstoff im Wasser: TITOFF, *Ph. Ch.* 45, 664.

Erhitzt man Mannit mit Ameisensäure, so entsteht zunächst ein aus Mannitformiaten bestehendes Produkt, das beim Erhitzen über 210° CO, CO_2, die Verbindungen $C_6H_{10}O_3$ und C_6H_8O (S. 542) und etwas Isomannid liefert (HENNINGER, *B.* 7, 264; FAUCONNIER, *C. r.* 100, 914). Beim Erhitzen von Mannit mit Oxalsäure wird Ameisensäure entwickelt (Gewinnung von Ameisensäure unter Anwendung von Mannit an Stelle von Glycerin) (KNOP, *A.* 74, 348; BERTH., *A. ch.* [3] 47, 334; LORIN, *Bl.* [2] 24, 437). Einw. von Bernsteinsäure und von Citronensäure auf Mannit: VAN BEMMELEN, *J.* 1858, 435. Bindung von CO_2 in Gegenwart von $Ca(OH)_2$: SIEGFRIED, HOWWJANZ, *H.* 59, 387. Bei der Einw. von Benzoylchlorid und Natronlauge auf Mannit erhält man Hexabenzoylmannit (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 36, 354), mit Benzoylchlorid und Pyridin auch noch Dibenzoylmannit (EINHORN, HOLLANDT, *A.* 301, 102) und das Dekabenzoylderivat des Mannitäthers (Dekabenzoylanhydrodimannit) (FREUNDLER, *Bl.* [3] 31, 618). Mit Benzoylchlorid in Gegenwart von $ZnCl_2$ und alkoh. Salzsäure entsteht eine Verbindung $C_{20}H_{22}O_6$ vom Schmelzpunkt 132° (MEUNIER, *C. r.* 107, 346).

d-Mannit wird durch Mycoderma aceti (Bacterium aceti) (BROWN, *Soc.* 49, 182), sowie durch das Sorbosebacterium (Bacterium xylinum) (BR., *Soc.* 49, 435, 439; VINCENT, DELACHANAL, *C. r.* 125, 716; BERTRAND, *C. r.* 126, 763; *A. ch.* [8] 3, 228) zu d-Fructose oxydiert. Bei der Gärung durch tierische Gewebe [wohl infolge anhaftender Mikroben (vgl. BERTRAND, *C. r.* 133, 887)] — Testikel usw. — entsteht ein anscheinend linksdrehender Zucker, welcher der Alkoholgärung (durch Hefe) fähig ist (d-Fructose?) (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 50, 371). d-Mannit wird von Hefe nicht in alkoh. Gärung versetzt (BERTH., *A. ch.* [3] 47, 303). In Berührung mit weißem Käse, Calciumcarbonat und Wasser entsteht aus ihm unter Entwicklung von CO_2 und Wasserstoff viel Äthylalkohol, daneben werden Milchsäure, Buttersäure und Essigsäure gebildet (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 50, 334). Bei der Gärung durch Schizomyceten, in Gegenwart von $CaCO_3$ und wenig Ammoniumsulfat, Phosphaten usw. treten Äthylalkohol und Butylalkohol (FITZ, *B.* 10, 281) und Buttersäure neben Milchsäure, wenig Essigsäure, Capronsäure und Bernsteinsäure auf (FITZ, *B.* 11, 43). Bei der durch den Bacillus butylicus bewirkten Gärung in Gegenwart von Nährsalzen und $CaCO_3$ liefern 100 Tle. Mannit: 10,2 Tle. n-Butylalkohol, 35,4 Tle. Buttersäure, 0,4 Tle. Milchsäure und 0,01 Tl. Bernsteinsäure (FITZ, *B.* 15, 876; vgl. EMMERLING, *B.* 30, 452). Über die Bildung von Butylalkohol und Buttersäure durch den Bacillus orthobutylicus vgl. GRIMBERT, *C.* 1894 I, 871. In einer Gärung,

welche durch einen keulenförmigen Bacillus hervorgerufen wurde, erhielt FITZ (B. 11, 1895) Äthylalkohol und Ameisensäure und eine Spur Bernsteinsäure. Bei der Gärung durch einen besonderen Spaltpilz aus Kuhkot wurden Äthylalkohol, Essigsäure, Ameisensäure und etwas Bernsteinsäure gebildet (FITZ, B. 16, 845). Der Bacillus aethacetosuccinicus erzeugt Bernsteinsäure, Essigsäure, Äthylalkohol, Wasserstoff, Kohlensäure und wechselnde Mengen Ameisensäure (P. F. FRANKLAND, FREW, Soc. 61, 256, 274). Bei der Gärung durch den Bacillus aethaceticus (P. F. und G. C. FRANKLAND, FOX, Chem. N. 60, 187; P. F. FRA., LUMSDEN, Soc. 61, 432, 443) und den Pneumokokkus FRIEDLÄNDER (P. F. FRA., STANLEY, FREW, Soc. 59, 256, 270) entstehen wesentlich Äthylalkohol, Essigsäure, CO_2, Wasserstoff, wechselnde Mengen Ameisensäure und Spuren von Bernsteinsäure. GRIMBERT (Bl. [3] 15, 94, 96) erhielt durch einen Pneumokokkus (FRIEDLÄNDER) noch reichliche Mengen l-Milchsäure. Durch eine besondere Mikrobe werden aus 9 Mol. d-Mannit 12 Mol. l-Milchsäure, 6 Mol. Äthylalkohol, 2 Mol. Ameisensäure, 1 Mol. Essigsäure und etwas Bernsteinsäure erzeugt (TATE, Soc. 63, 1274, 1283). Ähnlich wirken Bacterium formicicum (OMELIANSKI, C. 1904 I, 685) und Bacterium coli commune (PÉRÉ, C. 1898 I, 518; HARDEN, Soc. 79, 621), während bei der Einw. des Bacillus lactis aerogenes (ESCHERICH) noch Acetylmethylcarbinol und ein Glykol entstehen (HARDEN, WALPOLE, C. 1906 I, 1560). Bei der Zersetzung durch Azotobakter wurden Äthylalkohol, Milchsäure, Essigsäure und einmal auch Buttersäure beobachtet (STOKLASA, C. 1906 I, 1036).

Analytisches: Zur Prüfung von d-Mannit auf Abwesenheit von Kohlehydraten stützt man sich auf seine Unfähigkeit, bei energischer Behandlung mit konz. Schwefelsäure in Furfurol überzugehen (CARLETTI, C. 1907 I, 704). — Quantitative Bestimmung vermittels des Drehungsvermögens nach Zusatz von Borax: MÜLLER, Bl. [3] 11, 329, 1073.

Verbindung $C_6H_{14}O_6 + H_2O_2$. Amorph, recht beständig (TANATAR, C. 1908 II, 583).

Verbindungen des d-Mannits mit Basen und mit Salzen. $C_6H_{14}O_6 + NH_3$. B. Durch Lösen von Mannit in flüssigem Ammoniak (CHABLAY, C. r. 140, 1397). Krystalle, bei 0° beständig. Dissoziiert leicht in Mannit und NH_3. — $NaC_6H_{13}O_6$. B. Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Mannit mit der Lösung von 1 At.-Gew. Natrium in Äthylalkohol (DE FORCRAND, C. r. 114, 226). Lösungswärme: DE F. — $NaC_6H_{13}O_6 + 4C_2H_5 \cdot OH$. Krystalle (DE F.). — $NaC_6H_{13}O_6 + NaO \cdot C_2H_5$. B. Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Mannit mit 2 At.-Gew. Natrium in Alkohol (DE F.). Weißes Pulver, bei 150° beständig. Lösungswärme: DE F. — $KC_6H_{13}O_6$. B. Durch Einwirkung von überschüssigem Mannit, gelöst in flüssigem Ammoniak, auf Kaliumammonium (CH., C. r. 140, 1397). — $3CaO + 4C_6H_{14}O_6$. B. Man löst 66 g $Ca(OH)_2$ und 200 g Mannit in 660 ccm Wasser, filtriert nach zwei Tagen und fällt mit Alkohol (von 81%) (HIRZEL, A. 131, 51). Harziger Niederschlag; ist bei 100° wasserfrei. Nach UBALDINI (A. ch. [3] 57, 213) kommt dem Niederschlag die Formel $CaO + C_6H_{14}O_6 + 2H_2O$ zu; er verliert bei 100° alles Wasser und wird durch CO_2 zerlegt. Bei freiwilligem Verdunsten der obigen Lösung neben konz. Schwefelsäure soll sich nach UBALDINI erst Mannit und dann die krystallinische Verbindung $CaO + 2C_6H_{14}O_6$ ausscheiden. — $SrO + 2C_6H_{14}O_6 + 8H_2O$ (U.); ist nach HIRZEL vielmehr $SrO + 4C_6H_{14}O_6$ (bei 100°) zusammengesetzt. — $BaO + 2C_6H_{14}O_6$ (bei 100°) (H.). — $Pb_2C_6H_{10}O_6$. B. Beim Fällen von Mannit mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung und Trocknen des Niederschlages bei 130° (FAVRE, A. ch. [3] 11, 72). — $Pb_2C_6H_{10}O_6 + PbO$ (bei 130°). B. Durch Einw. von siedendem Wasser auf $Pb_3C_6H_{10}O_6$ (FAV.) — $(O_2N)_2Pb_4C_6H_8O_6 + 2H_2O$. B. Man versetzt eine 80° warme Lösung von 1 Mol.-Gew. Mannit und 2 Mol.-Gew. Bleinitrat mit 3 Mol.-Gew. NH_3 (SMOLKA, M. 6, 199). Krystallpulver. 100 Tle. Wasser lösen bei 14,5° 1,103 Tle. wasserfreies Salz. Verpufft beim raschen Erhitzen. Wird durch CO_2 und Wasser in Mannit, $PbCO_3$ und $Pb(NO_3)_2$ zerlegt. — $Bi_2O_3 + 4C_6H_{14}O_6 + 3H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). B. Man zerreibt 2 Mol.-Gew. Mannit mit 1 Mol.-Gew. Wismutnitrat, löst in Wasser und fällt nach sehr langem Stehen die Lösung mit Alkohol (VANINO, HAUSER, Z. a. Ch. 28, 215). Krystallinischer Niederschlag. Löst sich in Wasser leicht und klar zu einer vollständig geschmacklosen Lösung und geht bei 130° in die nicht wasserlösliche, blaßgelbe Verbindung $Bi_2O_3 + 4C_6H_{14}O_6$ über. — $2Bi(NO_3)_3 + C_6H_{14}O_6$. B. Wird aus wäßr. Wismutnitrat-Mannit-Lösung durch Aceton gefällt (VANINO, HARTL, J. pr. [2] 74, 144; vgl. auch V., HAUS., Z. a. Ch. 28, 213). Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser.

Umwandlungsprodukte des d-Mannits, deren Konstitution nicht sicher bekannt ist.

A. Anhydroprodukte.

Mannitane $C_6H_{12}O_5 = C_6H_8O(OH)_4$.

a) *Amorphes Mannitan* $C_6H_{12}O_5$. Die auf verschiedene Weise erhaltenen amorphen Mannitane sind nach BOUCHARDAT (A. ch. [5] 6, 103, 105, 120) Gemische von Isomeren mit von Fall zu Fall wechselndem optischen Drehungsvermögen, nach ALECHIN (B. 17 Ref., 282) Gemische der Anhydroprodukte $C_6H_{12}O_5$ und $C_6H_{10}O_4$. — B. Aus d-Mannit durch Erhitzen auf 200° (in geringer Menge) (BERTHELOT, A. ch. [3] 47, 302, 307). Aus d-Mannit

durch Erhitzen mit $^1/_4$ seines Gewichts Wasser im Rohr auf 295° (VIGNON, *A. ch.* [5] 2, 466). Aus d-Mannit durch Kochen mit rauchender Salzsäure, durch Salzsäure und Alkohol im Rohr bei 100° (BERTH., *A. ch.* [3] 47, 308), durch konz. Schwefelsäure bei 125° (VIG., *A. ch.* [5] 2, 459). Beim Erhitzen von d-Mannit mit organischen Säuren entstehen bei höherer Temp. allgemein Ester des Mannitans, die durch Erhitzen mit Wasser, Baryt, Bleioxyd oder durch Alkohol und Salzsäure in der Kälte zu Mannitan verseift werden (BERTH., *A. ch.* [3] 47, 306, 312, 344; BOU., *A. ch.* [5] 6, 105, 128). Mannitäther $(C_6H_{12}O_5)_2O$, sowie krystallisiertes Mannitan gehen beim Erhitzen mit wenig Wasser im Rohr auf 295° in amorphes Mannitan über (VIG., *A. ch.* [5] 2, 470, 471). — Schwach süßer, kaum flüssiger Sirup. Sehr leicht löslich in Wasser, absol. Alkohol, unlöslich in Äther. Beim Erhitzen z. T. unzersetzt flüchtig (BERTH., *A. ch.* [3] 47, 308). Rechtsdrehend; die Drehung ist aber je nach Herstellungsart des Mannitans sehr verschieden groß (vgl. VIG., *A. ch.* [5] 2, 463; BOUCH., *A. ch.* [5] 6, 102, 104). — Das (mittels Salzsäure bei 100° aus d-Mannit gewonnene) amorphe Mannitan scheidet beim langen Stehen in einer trocknen Atmosphäre krystallisiertes Mannitan ab (BOUCH., *A. ch.* [5] 6, 103). Zerfließt beim langen Liegen an der Luft und geht allmählich z. T. in Mannit über; schneller erfolgt die Umwandlung beim Erhitzen mit Baryt oder Bleioxyd oder bei Behandlung mit Alkohol und Salzsäure in der Kälte (BERTH., BOUCH.). VIGNON (*A. ch.* [5] 2, 462) konnte aber die Bildung von Mannit unter diesen Umständen nicht beobachten. Wird durch Erhitzen mit Säuren verestert (BERTH., *A. ch.* [3] 47, 310, 312).

b) *Krystallisiertes Mannitan* (von VIGNON Manniton genannt) $C_6H_{12}O_5$. *B.* Scheidet sich aus amorphem Mannitan, das aus d-Mannit mittels Salzsäure bei 100° gewonnen worden ist, bei langem Stehen unter Ausschluß von Feuchtigkeit ab (BOUCH., *A. ch.* [5] 6, 103, vgl. auch FAUCONNIER, *Bl.* [2] 41, 119). Entsteht beim Erhitzen von d-Mannit mit etwas Wasser im geschlossenen Rohr auf 280°, neben Mannitäther $(C_6H_{12}O_5)_2O$ (VIGNON, *A. ch.* [5] 2, 467, 470). — Monokline (NEGRI, *C.* 1892 I, 377) Krystalle. F: 137° (BOUCH.). Süß. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol (VIG.). $[\alpha]_D^{14}$ in wäßr. Lösung: —23,5° (0,7 g in 10 ccm Lösung) (BOUCH.). — Liefert mit siedendem Wasser d-Mannit (BOUCH.), mit Wasser im geschlossenen Rohr bei 295° amorphes Mannitan (VIG.). Gibt dieselben Derivate wie amorphes Mannitan (VIG.). Liefert beim Erhitzen mit Ameisensäure dieselben Produkte wie Mannit (S. 537) (FAUCONNIER, *C. r.* 100, 914).

Mannitan-Derivate.

Mannitandiäthyläther $C_{10}H_{20}O_5 = C_6H_8O(OH)_2(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von d-Mannit mit Äthylbromid und Kali auf 100° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 341). — Sirupartig. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Äther.

Mannitanhemiacetat $C_{14}H_{24}O_{11} = C_6H_8O(OH)_2(O\cdot C_2H_3O)(O\cdot C_6H_{12}O_5)$? (vgl. BERTHELOT, *A. ch.* [5] 6, 113). *B.* Beim Erhitzen von d-Mannit mit Essigsäureanhydrid im offenen Gefäß (GRANGE, *J.* 1869, 752; SCHÜTZENBERGER, *A.* 160, 93). — Fest. Schwach rechtsdrehend. Leicht löslich in Wasser und Essigsäure, kaum in kochendem Alkohol, unlöslich in Äther. — Gibt beim Verseifen Mannitan.

Mannitandiacetat $C_{10}H_{16}O_7 = C_6H_8O(OH)_2(O\cdot C_2H_3O)_2$. *B.* Aus d-Mannit und Eisessig bei 200—220° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 315). Entsteht auch bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf d-Mannit (GRANGE, *J.* 1869, 753; SCHÜTZENBERGER, *A.* 160, 94). — Sehr bitterer Sirup. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther (BERTH.). Rechtsdrehend (G., SCH.). — Zerfällt beim Verseifen mit Baryt in Essigsäure und Mannitan (BERTH.).

Mannitantetraacetat $C_{14}H_{20}O_9 = C_6H_8O(O\cdot C_2H_3O)_4$. *B.* Entsteht neben d-Mannithexaacetat beim Erhitzen von d-Mannit mit Essigsäureanhydrid auf 180° (BOUCHARDAT, *A. ch.* [5] 6, 110). Man gießt das Produkt in Wasser, fällt dadurch das Hexaacetat aus, verdampft die Mutterlaugen bei 100° und zieht den Rückstand mit Äther aus; den Äther schüttelt man mit Pottaschelösung und verdunstet ihn dann; das zurückbleibende Produkt wird durch wiederholtes Waschen mit 10 Vol. warmem Wasser gereinigt. — Halbfest, amorph, wird bei langem Stehen teilweise krystallinisch. Schmeckt bitter. Unlöslich in Wasser, in jedem Verhältnis löslich in Alkohol, Äther, Eisessig. In allen diesen Lösungsmitteln rechtsdrehend. — Zersetzt sich teilweise durch kochendes Wasser. Wird von wäßr. Alkalien bei 100° völlig gespalten in Essigsäure und Mannitan. Geht bei längerem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid teilweise in Mannithexaacetat über.

Mannitandibutyrat $C_{14}H_{24}O_7 = C_6H_8O(OH)_2(O\cdot C_4H_7O)_2$. *B.* Aus d-Mannit und Buttersäure bei 200° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 319). — Halbflüssige Masse, mit mikroskopischen Krystallen untermengt. Unlöslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol und Äther.

Mannitantetrabutyrat $C_{22}H_{36}O_9 = C_6H_8O(O\cdot C_4H_7O)_4$. Aus d-Mannit und überschüssiger Buttersäure bei 200—250° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 321). — Flüssig.

Mannitandipalmitat $C_{38}H_{72}O_7 = C_6H_8O(OH)_2(O\cdot C_{16}H_{31}O)_2$. *B.* Aus d-Mannit und Palmitinsäure bei 120° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 323). — Fest, löslich in Äther.

Mannitantetrastearat $C_{78}H_{148}O_9 = C_6H_8O(O \cdot C_{18}H_{35}O)_4$ (BERTHELOT gibt die Formel $C_{78}H_{152}O_{11}$). *D.* Aus Mannit oder Mannitan und Stearinsäure bei 200—250° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 324). — Wachsartige Masse, aus mikroskopischen Krystallen bestehend. Wenig löslich in Äther, löslich in CS_2. — Zerfällt beim Verseifen mit Baryt oder Bleioxyd in Mannitan und Stearinsäure.

Mannitandiolein $C_{42}H_{76}O_7 = C_6H_8O(OH)_2(O \cdot C_{18}H_{33}O)_2$. Wachsartig (BERTH., *A. ch.* [3] 47, 326).

Mannitandibenzoat $C_{20}H_{20}O_7 = C_6H_8O(OH)_2(O \cdot C_7H_5O)_2$. *B.* Aus d-Mannit und Benzoesäure bei 200° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 327). — Weiches Harz. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

Über **Mannitansuccinat** $C_{10}H_{14}O_7 = C_6H_8O(OH)_2(C_4H_4O_4)$ und **Mannitancitrate** $C_{12}H_{14}O_9$ und $C_{18}H_{20}O_{15}$ vgl. VAN BEMMELEN, *J.* 1858, 435.

Über ein **Produkt, entstanden aus d-Mannit und d-Weinsäure**, s. BERTH., *A. ch.* [3] 47, 330.

Selenigsäure-Derivat des Mannitans $C_6H_8O_7Se_2 = C_6H_8O(O_2SeO)_2$. *B.* Durch Erhitzen von d-Mannit mit 2 Mol.-Gew. Selenylchlorid auf 150° (CHABRIÉ, BOUCHONNET, *C. r.* 136, 376). — Sehr hygroskopische Nadeln. Erweicht bei 90° und zersetzt sich lebhaft bei 190°.

Mannitantetranitrat $C_6H_8O_{12}N_4 = C_6H_8O(O \cdot NO_2)_4$. *B.* Entsteht neben Mannitpentanitrat und Mannitantetramin $C_6H_8O(NH_2)_4$ (S. 542) beim Einleiten von NH_3 in eine äther. Lösung von Mannithexanitrat (TICHANOWITSCH, *J.* 1863, 584; 1864, 583). — Sirup, dünnflüssig bei 40°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Detoniert durch den Schlag noch stärker als Nitromannit. — Gibt bei längerer Behandlung mit alkoholischem Kali Mannitan $C_6H_{10}O_5$.

Über explosives „Nitromannitan", gewonnen aus Mannitan und Salpeterschwefelsäure, vgl.: VIGNON, *A. ch.* [5] 2, 463; BOUCHARDAT, *A. ch.* [5] 6, 126.

Mannitanmonochlorhydrin $C_6H_{11}O_4Cl = C_6H_8O(OH)_3Cl$. *B.* Bei zweistündigem Kochen von 1 Tl. Mannitdichlorhydrin mit 100 Tln. Wasser; man neutralisiert mit K_2CO_3, verdampft und zieht aus dem Rückstande das Chlorhydrin durch Äther aus (BOUCHARDAT, *A. ch.* [5] 6, 118). — In reinem Zustande fest; kleine Beimengungen verhindern das Festwerden außerordentlich. In jedem Verhältnis löslich in Wasser, Alkohol und kaltem Äther. Stark rechtsdrehend. — Verbindet sich mit konz. Salzsäure bei 100° zu Mannitdichlorhydrin. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Salzsäure und Mannitan.

Mannitandichlorhydrin $C_6H_{10}O_3Cl_2 = C_6H_8O(OH)_2Cl_2$. *B.* Bei 50—60-stündigem Erhitzen von 1 Tl. d-Mannit mit 10—15 Tln. höchst konz. Salzsäure auf 100° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 334). — Krystalle. Löslich in Äther. Sublimiert fast unzersetzt. — Liefert beim Behandeln mit Kalk Mannitan.

Mannitanmonobromhydrin $C_6H_{11}O_4Br = C_6H_8O(OH)_3Br$. *B.* Beim Kochen von Mannitdibromhydrin mit Wasser (BOUCHARDAT, *A. ch.* [5] 6, 122). — In jedem Verhältnis löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Äther. Rechtsdrehend.

Mannide $C_6H_{10}O_4$.

a) ***Mannid*** $C_6H_{10}O_4$. *B.* Beim Erhitzen von d-Mannit mit Buttersäure auf 200° bis 250° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 312; LIEBERMANN, *B.* 17, 874). — Dicker Sirup. Schmeckt süß, dann bitter. Sehr löslich in kaltem Wasser und absol. Alkohol. Sehr zerfließlich (BERTH.). Siedet nicht unzersetzt bei 297—317° (L.). — Geht bei langem Stehen an der Luft teilweise in Mannit über (BERTH.). Liefert ein flüssiges Acetylderivat (L.).

b) ***Isomannid*** $C_6H_{10}O_4 = C_6H_8O_2(OH)_2$. Zur Konstitution vgl. CARRÉ, *C. r.* 137, 519; *A. ch.* [8] 5, 428. — *B.* Bei der trocknen Destillation von d-Mannit im Vakuum (FAUCONNIER, *C. r.* 95, 991; *Bl.* [2] 41, 119). In geringer Menge bei der trocknen Destillation von d-Mannit mit NaOH (F., *Bl.* [2] 41, 119). Durch Zersetzung des Einwirkungsproduktes von Ameisensäure auf d-Mannit beim Erhitzen auf 210°, neben anderen Produkten (F., *C. r.* 100, 914). Durch Erhitzen von d-Mannit mit phosphoriger Säure oder Phosphorsäure entstehen Isomannid bezw. Ester desselben (CARRÉ, *C. r.* 136, 306; 137, 517; *A. ch.* [8] 5, 397, 424). Aus amorphem Mannitan (das nach ALECHIN ein Gemenge von $C_6H_{10}O_5$ und $C_6H_{10}O_4$ ist) durch Destillation bei 20 mm Druck (ALECHIN, *B.* 17 Ref., 282). — *Darst.* Man kocht je 200 g d-Mannit mit 2000 g roher Salzsäure 24 Stunden lang am Kühler, läßt dann erkalten und destilliert die abfiltrierte Lösung aus dem Wasserbade im Vakuum. Es hinterbleibt ein Sirup, der nach vierzehntägigem Stehen im Exsiccator krystallisiertes Mannitan absetzt. Man behandelt das Produkt mit kaltem, absolutem Alkohol, welcher das Mannitan ungelöst läßt, destilliert aus dem Filtrat den Alkohol ab und destilliert den Rückstand (in Portionen von 150—200 g) im Vakuum unter langsamer Steigerung der Temperatur. Das Destillat wird filtriert und der fraktionierten Destillation unterworfen; wenn das Thermometer auf 150° gestiegen ist, setzt man die Fraktionierung im Vakuum fort. Das nun bei 160—190°

Übergehende wird wieder im Vakuum fraktioniert und der bei 176° (bei 30 mm) siedende Anteil nach dem Erstarren aus kochendem Alkohol umkrystallisiert (F., *Bl.* [2] **41**, 119). — Monokline (?), etwas zerfließliche Krystalle. F: 87°. Siedet unter teilweiser Zersetzung bei 274°; siedet unzersetzt bei 176° unter 30 mm Druck. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, wenig in $CHCl_3$, unlöslich in Äther und Benzol. Für die wäßrige 6%ige Lösung ist $[\alpha]_D$: 91,36°; für die 3%ige alkoholische Lösung ist $[\alpha]_D$: 94,66° (F.). — Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 150° unverändert. Wird durch Natriumamalgam oder Zink und verdünnte Schwefelsäure nicht reduziert. Mit PCl_5 entsteht das Chlorid $C_6H_8O_2Cl_2$. Brom entwickelt in der Wärme HBr. Verbindet sich mit höchst konz. Chlorwasserstoffsäure beim Erhitzen im Rohr zu Mannitdichlorhydrin $C_6H_{12}O_4Cl_2$.

Isomannidmethyläther $C_7H_{12}O_4 = C_6H_8O_2(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Isomannid, KOH, Methyljodid und wenig Wasser bei 150° (F., *Bl.* [2] **41**, 124). — Krystalle. F: 44—45°. Kp: 174° bei 24 mm.

Isomannidäthyläther $C_8H_{14}O_4 = C_6H_8O_2(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Wie beim Methyläther (F., *C. r.* **95**, 993; *Bl.* [2] **41**, 124). — Flüssig. Kp: 165° bei 17 mm. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Isomanniddiformiat $C_8H_{10}O_6 = C_6H_8O_2(O\cdot CHO)_2$. *B.* Bei 8-stündigem Kochen von 1 Tl. Isomannid mit 3 Tln. Ameisensäure (F., *Bl.* [2] **41**, 124). Das Produkt wird im Vakuum destilliert. — Blättchen. F: 115°. Kp: 166° bei 18 mm. Ziemlich löslich in Äther, sehr leicht in heißem Alkohol, wenig in kaltem Wasser. — Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in CO und Isomannid.

Isomannidmonoacetat $C_8H_{12}O_5 = C_6H_8O_2(OH)\cdot O\cdot C_2H_3O$. *B.* Bei 4-stündigem Kochen von 1 Tl. Isomannid mit 3 Tln. Acetylchlorid (F., *Bl.* [2] **41**, 122). — Flüssig. Kp: 185—187° bei 25 mm. Unlöslich in Wasser, löslich in Äther.

Isomanniddiacetat $C_{10}H_{14}O_6 = C_6H_8O_2(O\cdot C_2H_3O)_2$. *B.* Bei 8-stündigem Kochen von 1 Tl. Isomannid mit 3 Tln. Essigsäureanhydrid (F., *C. r.* **95**, 992; *Bl.* [2] **41**, 122). — Zähe Flüssigkeit. Kp: 197—198° bei 28 mm.

Dicarbanilsäureester des Isomannids $C_{20}H_{20}O_6N_2 = C_6H_8O_2(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Isomannid und Phenylisocyanat in Pyridinlösung (CARRÉ, *A. ch.* [8] **5**, 429). — Blättchen aus siedendem Alkohol. F: 243°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol.

Monophosphorigsäureester des Isomannids $C_6H_{11}O_6P = C_6H_8O_2(OH)\cdot O\cdot PO_2H_2$. *B.* Durch 100-stündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen von d-Mannit und H_3PO_3 auf 125—130° im Vakuum (CARRÉ, *C. r.* **137**, 518; *A. ch.* [8] **5**, 425, 427). — In wäßr. Lösung wenig beständig. — $Ca(C_6H_{10}O_6P)_2$. In frisch gefälltem Zustande mikrokrystallinisch, in getrocknetem Zustande amorph. Leicht löslich in Wasser.

Monophosphorsäureester des Isomannids $C_6H_{11}O_7P = C_6H_8O_2(OH)\cdot O\cdot PO(OH)_2$. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von d-Mannit und H_3PO_4 auf 125° im Vakuum (CARRÉ, *C. r.* **136**, 306; *A. ch.* [8] **5**, 397). — Farblose, allmählich gelb werdende, gummiartige Masse der Zusammensetzung $(C_6H_{11}O_7P)_2 + H_2O$. Wird bei 0° hart, läßt sich zu Isomannid verseifen. Molekulare Leitfähigkeit bei 25°: CARRÉ, *C. r.* **141**, 765; *Bl.* [3] **33**, 1315. — $CaC_6H_9O_7P + H_2O$. In frisch gefälltem Zustande mikrokrystallinisch, in getrocknetem Zustande amorph. Wird bei 150° wasserfrei. 100 g Wasser lösen bei 15° 12,13 g, bei 100° 2,072 g. — $BaC_6H_9O_7P + H_2O$. Gleicht dem Ca-Salz. Löslich in Wasser von 15° in jedem Verhältnis, in Wasser von 100° zu 2,77%. — Basisches Chininsalz $(C_{20}H_{24}O_2N_2)_2C_6H_{11}O_7P + 2H_2O$. Nadeln. F: 136°. Wird bei 100° wasserfrei. Schwer löslich in kaltem Wasser (100 g Wasser lösen bei 15° 0,112 g), ziemlich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther und Aceton. — Neutrales Brucinsalz $(C_{23}H_{26}O_4N_2)_2C_6H_9O_7P + 10H_2O$. Nadeln (durch Fällen der wäßr. Lösung mit Aceton). Wird bei 100° wasserfrei. F: 179°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Aceton.

Dichlorhydrin des Isomannids $C_6H_8O_2Cl_2$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Tl. Isomannid mit 2 Tln. PCl_5 (FAUCONNIER, *C. r.* **95**, 992; *Bl.* [2] **41**, 123). — Hexagonale (NEGRI, *Z. Kr.* **23**, 204) Tafeln, Nadeln oder Prismen. F: 49°. Kp: 143° bei 43 mm. Schmeckt scharf. — Wird von alkoholischem Kali bei 150° und von PCl_5 bei 125° nicht angegriffen. Natriumamalgam oder Zinkstaub und H_2SO_4 sind ohne Wirkung.

c) *β-Mannid* $C_6H_{10}O_4$. *B.* Beim monatelangen Behandeln von Mannitdichlorhydrin $C_6H_{12}O_4Cl_2$ mit Natriumamalgam (SIWOLOBOW, Ж. **16**, 378; *A.* **233**, 372). — Prismen (aus Wasser). F: 119°. Siedet fast unzersetzt bei 205—210° unter 16 mm Druck. Sublimiert bei 140° in langen, feinen Nadeln. Schwach süß. 100 Tle. der bei 15° gesättigten wäßr. Lösung halten 60 Tle.; 100 Tle. der gesättigten Lösung in Alkohol halten bei 0° 4,8 Tle. und bei 12° 6,8 Tle. Unlöslich in Äther. $[\alpha]_D$ in wäßr. Lösung: +94,05° (p = 2,55). — Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 160° unverändert. Reduziert beim Erwärmen ammoniakalische Silberlösung.

Mannitäther $C_{12}H_{26}O_{11} = (C_6H_{13}O_5)_2O$ s. u. bei funktionellen Derivaten des d-Mannits.

Über eine Anhydroverbindung des Mannits (?), $C_{12}H_{18}O_7$, die als Verunreinigung von Buttersäure gefunden wurde vgl. GEUTHER, *A.* **221**, 59.

B. Ammoniakprodukte.

Mannitantetramin $C_6H_{16}ON_4 = C_6H_8O(NH_2)_4$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Mannithexanitrat $C_6H_8(O\cdot NO_2)_6$, neben anderen Produkten (TICHANOWITSCH, *J.* 1863, 584; 1864, 583). — Mikroskopische Tafeln. Unlöslich in Alkohol, löslich in heißem Wasser. Entwickelt mit Kali Ammoniak.

Mannitin $C_6H_8N_2$. *B.* Bei der trocknen Destillation eines innigen Gemenges aus (1 Mol.) d-Mannit und (2 Mol.) NH_4Cl (SCICHILONE, DENARO, *G.* 12, 418). — Flüssig. Kp: 170°. Mäßig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Schmeckt sehr bitter. Ist giftig.

C. Oxydationsprodukt.

Mannitsäure $C_6H_{12}O_7$ (?) (vgl. E. FISCHER, HIRSCHBERGER, *B.* 22, 3223). *B.* Man mischt 1 Tl. d-Mannit mit 2 Tln. Platinmohr, befeuchtet das Gemenge mit Wasser und läßt es bei 30—40° stehen, unter beständiger Erneuerung des verdunsteten Wassers, bis aller Mannit oxydiert ist (bei 20—30 g Mannit sind dazu drei Wochen erforderlich); dann löst man in Wasser, fällt mit Bleiessig und zerlegt den Niederschlag durch H_2S (v. GORUP-BESANEZ, *A.* 118, 259). — Sirup. In Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslich, sehr wenig in Äther. Fängt bei 80° an sich zu zersetzen. Reduziert Silberlösung und FEHLINGsche Lösung in der Wärme. Starke Säure; löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwicklung. Wird von Metallsalzen im allgemeinen nicht gefällt, nur Bleizucker gibt eine unvollständige Fällung, Bleiessig bewirkt eine völlige Fällung. Ebenso geben überschüssiges Kalk- und Barytwasser eine Fällung. Die Salze sind amorph oder körnig-krystallinisch, in Wasser meist löslich, unlöslich in Alkohol. — $CuC_6H_{10}O_7$. — $Ag_2C_6H_{10}O_7$. — $CaC_6H_{10}O_7$. — $PbC_6H_{10}O_7$.

D. Reduktionsprodukte.

Verbindung $C_6H_{10}O_3 = C_6H_8O(OH)_2$. *B.* Durch Erhitzen von d-Mannit (oder kryst. Mannitan) mit Ameisensäure (D: 1,18) und Zersetzung der entstandenen Formiate bei 210°, neben der Verbindung C_6H_8O (s. u.) und anderen Produkten (HENNINGER, *B.* 7, 264; FAUCONNIER, *C. r.* 100, 914). — Dickes Öl. Kp_{17}: 157°.

Verbindung C_6H_8O. *B.* s. o. bei der Verbindung $C_6H_{10}O_3$ (F., *C. r.* 100, 914). — Flüssig. Kp: 107—109°. D_4^0: 0,9396. Fast unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich. Riecht durchdringend. $[\alpha]_D$: —168° 24′ (in CS_2; p = 2).

Funktionelle Derivate des d-Mannits.

Mannitäther $C_{12}H_{26}O_{11} = C_6H_8(OH)_5\cdot O\cdot C_6H_8(OH)_5$. *B.* Beim Erhitzen von d-Mannit mit (1/4 Tl.) Wasser auf 280—287° (VIGNON, *A. ch.* [5] 2, 468, 472). — Zähes Harz. Sehr löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Schmeckt gleichzeitig süß und bitter. Linksdrehend. — Reduziert nicht FEHLINGsche Lösung. Bleibt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Baryt unverändert. Geht beim Erhitzen mit wenig Wasser auf 295° vollständig in amorphes Mannitan über.

Mannitdischwefelsäure $C_6H_{14}O_{12}S_2 = C_6H_8(OH)_4(O\cdot SO_3H)_2$. *B.* Beim Auflösen von d-Mannit in konz. Schwefelsäure (FAVRE, *A. ch.* [3] 11, 77). — Die freie Säure fällt nicht Barium- oder Calciumsalze, gibt aber mit basischem Bleiacetat einen unlöslichen Niederschlag $Pb_2C_6H_{10}O_{12}S_2 + 2PbO$ (bei 130°).

Mannittrischwefelsäure $C_6H_{14}O_{15}S_3 = C_6H_8(OH)_3(O\cdot SO_3H)_3$. *B.* Beim Auflösen von d-Mannit in konz. Schwefelsäure (KNOP, SCHNEDERMANN, *A.* 51, 135). — Sehr unbeständig. — $Na_3C_6H_{11}O_{15}S_3$. — $K_3C_6H_{11}O_{15}S_3$. Zerfließlicher Gummi. Unlöslich in Alkohol. — $Ba_3(C_6H_{11}O_{15}S_3)_2$. Wird aus der wäßr. Lösung durch Alkohol als ein Krystallpulver gefällt. — $Pb_3(C_6H_{11}O_{15}S_3)_2$. Amorph, zerfließlich.

Mannittetraschwefelsäure $C_6H_{14}O_{18}S_4 = C_6H_8(OH)_2(O\cdot SO_3H)_4$. *B.* Bei 48-stündigem Stehen einer wäßr. Lösung von Mannithexaschwefelsäure (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 14). — Die Säure ist viel weniger rechtsdrehend als Mannithexaschwefelsäure. Die Salze sind amorph. — $Ba_2C_6H_{10}O_{18}S_4$.

Mannithexaschwefelsäure $C_6H_{14}O_{24}S_6 = C_6H_8(O\cdot SO_3H)_6$. *B.* Aus d-Mannit und $HO\cdot SO_2Cl$ bei 0° (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 10). — Flüssig. Stark rechtsdrehend. Die wäßr. Lösung gibt schon in der Kälte einen Teil der Schwefelsäure ab und enthält dann Mannittetraschwefelsäure. — Die Salze sind amorph und in Wasser äußerst leicht löslich. Sie werden durch Alkohol ölig gefällt und nehmen nur bei wiederholtem Behandeln mit Alkohol feste Form an. — $Ca_3C_6H_8O_{24}S_6$. — $Ba_3C_6H_8O_{24}S_6 + 5H_2O$.

Mannitpentanitrat $C_6H_9O_{16}N_5 = C_6H_8(OH)(O\cdot NO_2)_5$. *B.* Entsteht neben Mannitantetranitrat $C_6H_8O(O\cdot NO_2)_4$ beim Einleiten von Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Mannithexanitrat (TICHANOWITSCH, *J.* 1864, 582). Neben viel Mannithexanitrat beim Nitrieren von d-Mannit mit Salpeterschwefelsäure (WIGNER, *B.* 36, 796). — *Darst.* Durch

1-stündiges Kochen einer konz. alkoh. Mannithexanitratlösung mit Pyridin (W., *B.* 36, 798). — Nadeln (aus Alkohol). F: 77—79° (T.), 81—82° (W.). Löslich in ca. 3000 Tln. Wasser bei 15° (W.), in 500 Tln. Wasser bei 60°, in 0,66 Tln. Alkohol bei 12,8°, in 0,76 Tln. Äther bei 9° (T.). Rechtsdrehend (T.). Verpufft schwach beim Erhitzen, stärker durch den Schlag (T.). — Reduziert FEHLINGsche Lösung (VIGNON, GERIN, *C. r.* 133, 516, 541; vgl. W., *B.* 36, 800), färbt aber nicht fuchsinschweflige Säure (V., G.). Bei Einw. von Eisenchlorür (V., G.) oder von Schwefelammonium (T.) entsteht Mannit. Gibt bei der Verseifung mit alkoh. Kali 7,5°/₀ seines Stickstoffgehaltes als Nitrit ab (W.).

Mannithexanitrat, „Nitromannit" $C_6H_8O_{18}N_6 = O_2N\cdot O\cdot CH_2\cdot[CH(O\cdot NO_2)]_4\cdot CH_2\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Beim Behandeln von d-Mannit mit Salpeterschwefelsäure (DOMONTE, MENARD, *J.* 1847/48, 1145; SOBRERO, *A.* 64, 397; vgl. auch BERTHELOT, *C. r.* 73, 261). — *Darst.* Man übergießt in einer Reibschale 1 Tl. feingeriebenen d-Mannit allmählich mit 5 Tln. Salpetersäure (D: 1,5), gießt die klare Lösung in ein durch Eis gekühltes Glas und setzt 10 Tle. konz. Schwefelsäure hinzu; nach einer Stunde wird das völlig kalte Gemisch auf einen Trichter gebracht und nach dem Abtropfen der Säure in einer Reibschale erst mit kaltem Wasser und dann mit heißer Sodalösung gewaschen; schließlich krystallisiert man das Produkt aus Alkohol um (SOKOLOW, Ж. 11, 136; *B.* 12, 698; STRECKER, *A.* 73, 62). — Nadeln. F: 112—113° (So.). D°: 1,604 (So.). Löslich in warmem Alkohol, Äther, Eisessig, unlöslich in Wasser (STR., TICHANOWITSCH, *J.* 1864, 582; KRUSEMANN, *B.* 9, 1468). Rechtsdrehend (T.; BOUCHARDAT, *A. ch.* [5] 6, 125; KRUS.; MÜNTZ, AUBIN, *A. ch.* [5] 10, 567). — Zersetzt sich bei 100° nur sehr wenig (WIGNER, *B.* 36, 796). Zersetzt sich bei vorsichtigem Erhitzen ruhig; verpufft bei stärkerem Erhitzen, explodiert heftig unter dem Hammer (DOM., MEN.; SOBR.; STR.). Zersetzungswärme: SARRAU, VIEILLE, *C. r.* 93, 269. Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion: BERTHELOT, *C. r.* 100, 318. Über die Explosion von Nitromannit vgl. auch So., *B.* 12, 688, 699. — Reduziert FEHLINGsche Lösung (VIGNON, GERIN, *C. r.* 133, 516, 541; vgl. W., *B.* 36, 800), färbt aber nicht fuchsinschweflige Säure (V., G.). Durch alkoh. Schwefelammonium (DESSAIGNES, *A.* 81, 251), Essigsäure und Eisen (BECHAMP, *A. ch.* [3] 46, 354), Jodwasserstoffsäure (MILLS, *J.* 1864, 584) oder Ferrochlorid (V., G., *C. r.* 133, 1517) wird Mannit regeneriert. Einw. von Eisenspänen auf die heiße alkoh. Lösung: KNOP, *A.* 74, 350. Gibt bei der Verseifung mit alkoh. Kali 10—11°/₀ seines Stickstoffgehaltes als Nitrit ab (W.). Bei der Einw. von Ammoniak auf die äther. Lösung entstehen Mannitpentanitrat, Mannitantetranitrat und Mannitantetramin $C_6H_8O(NH_2)_4$ (T., *J.* 1863, 584; 1864, 582); glatter erfolgt die Bildung von Mannitpentanitrat durch Einw. von Pyridin auf die siedende alkoh. Lösung (W.).

Mannitdiphosphorigsäureester $C_6H_{16}O_{10}P_2 = H_2O_2P\cdot O\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot O\cdot PO_2H_2$. *B.* Durch 1-stündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen von d-Mannit und H_3PO_3 auf 125—130° im Vakuum der Wasserstrahlluftpumpe (CARRÉ, *C. r.* 137, 518; *A. ch.* [8] 5, 425). — $CaC_6H_{14}O_{10}P_2$. Sehr zerfließlich.

b) ***l-Mannit*** (Konfiguration entsprechend Formel II auf S. 534). *B.* Beim allmählichen Eintragen (innerhalb 12 Stunden) von 60 Tln. Natriumamalgam (mit 2,5°/₀ Natrium) in die Lösung von 1 Tl. l-Mannose $C_6H_{12}O_6$ in 10 Tle. Wasser; man neutralisiert von Zeit zu Zeit die Lösung durch verd. Schwefelsäure (E. FISCHER, *B.* 23, 375). Entsteht ebenso durch Reduktion des Doppellactons der l-Mannozuckersäure $C_6H_6O_6$ (KILIANI, *B.* 20, 2715; vgl. E. F.). — Feine Nadeln. F: 163—164°. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absol. Alkohol, viel leichter in heißem Methylalkohol. Schmeckt süß. Die wäßr. Lösung zeigt eine kaum wahrnehmbare optische Drehung; sie wird aber bei Gegenwart von Borax ebenso stark linksdrehend, wie diejenige von d-Mannit unter denselben Bedingungen rechtsdrehend (E. F., *B.* 23, 385).

c) ***dl-Mannit, α-Acrit*** (Formel I und Formel II auf S. 534). *B.* Bei der Reduktion von α-Acrose (dl-Fructose) (E. FISCHER, TAFEL, *B.* 22, 100) oder von dl-Mannose (E. FISCHER, *B.* 23, 383) durch Natriumamalgam. — Prismen aus Wasser, Platten aus Methylalkohol. F: 168°. Äußerst leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. Schmeckt süß. Die wäßr. Lösung bleibt auch auf Zusatz von Borax inaktiv. — Wird bei der Oxydation durch verd. Salpetersäure teilweise in dl-Mannose verwandelt (E. F.).

4. ***Idite*** $C_6H_{14}O_6$ =

```
             OH H  OH H                                  H  OH H  OH
             ·  ·  ·  ·                                  ·  ·  ·  ·
I. HO·CH₂·C—C—C—C·CH₂·OH  und  II. HO·CH₂—C—C—C—C·CH₂·OH.
             ·  ·  ·  ·                                  ·  ·  ·  ·
             H  OH H  OH                                 OH H  OH H
```

a) *d-Idit. Sorbierit* (Konfiguration entsprechend Formel I). *V.* Im Saft der Vogelbeeren, neben d-Sorbit (**Bertrand**, *C. r.* **139**, 802, 983; *Bl.* [3] **33**, 166, 264; *A. ch.* [8] **10**, 451; vgl. **Vincent, Meunier**, *C. r.* **127**, 760). — *B.* Durch Reduktion von d-Idose mit Natriumamalgam (E. **Fischer, Fay**, *B.* **28**, 1982). Durch Reduktion von d-Sorbose mit Natriumamalgam, neben d-Sorbit (**Lobry de Bruyn, van Ekenstein**, *B.* **19**, 7; **Bertrand**, *A. ch.* [8] **3**, 240; *C. r.* **139**, 984; *Bl.* [3] **33**, 265). — Zur Trennung von gleichzeitig vorkommendem oder gebildetem d-Sorbit unterwirft man das Gemisch der beiden Hexite der Einw. des Sorbosebacteriums, durch welches nur d-Sorbit (zu d-Sorbose) oxydiert wird; nach Entfernung der d-Sorbose reinigt man den d-Idit über seine Benzalverbindung (**Bertr.**). — Monokline (**Wyroubow**, *A. ch.* [8] **10**, 453). zerfließliche Prismen (aus Alkohol). F: 73° bis 74°. $[\alpha]_D^{20}$ (in 10%/₀iger wäßr. Lösung): —3,53° (**Bertr.**).

b) *l-Idit* (Konfiguration entsprechend Formel II auf S. 543). *B.* Durch Reduktion von l-Idose mit Natriumamalgam (E. **Fischer, Fay**, *B.* **28**, 1979; vgl. dazu **Bertrand, Lanzenberg**, *C. r.* **143**, 292; *Bl.* [3] **35**, 1075). Durch Reduktion von l-Sorbose mit Natriumamalgam, neben l-Sorbit (**Lobry de Bruyn, van Ekenstein**, *R.* **19**, 7). — Monokline Prismen (aus Alkohol) von süßem Geschmack. Hygroskopisch. F: 73.5°. $[\alpha]_D^{20}$ (in 10%/₀iger wäßriger Lösung): + 3,5° (**Bertr., La.**).

5. *Dulcit* (Melampyrin) $C_6H_{14}O_6$ = $HO\cdot CH_2\cdot C(H)(OH)—C(OH)(H)—C(OH)(H)—C(H)(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *V.* In einer aus Madagaskar bezogenen Manna von unbekannter Abkunft (**Laurent**, *A.* **76**, 358; **80**, 345; **Jacquelain**, *A.* **80**, 345). Im Kraut von Melampyrum nemorosum L. (**Hünefeld**, *A.* **24**, 241; **Eichler**, *J.* **1856**, 665; **Gilmer**, *A.* **123**, 372; **Erlenmeyer, Wanklyn**, *J.* **1862**, 480). In der Cambialschicht der Zweige von Evonymus europaea (**Kubel**, *J.* **1862**, 481). In der Rinde von Evonymus artropurpurea (**Hoehnel**, *C.* **1900** I, 869). Im Honigtau von Evonymus japonica (**Maquenne**, *Bl.* [3] **21**, 1082). Wurde auch bei der Vergärung eines teilweise invertierten, aus Mozambique stammenden Rohrzuckers indischer Herkunft aufgefunden (v. **Lippmann**, *B.* **25**, 3216). — *B.* Durch Reduktion sowohl von d-Galaktose (**Bouchardat**, *A. ch.* [4] **27**, 81) wie von l-Galaktose (E. **Fischer, Hertz**, *B.* **25**, 1261) mit Natriumamalgam oder (von d-Galaktose) mit metallischem Calcium in Wasser im CO_2-Strom (**Neuberg, Marx**, *C.* **1907** I, 1321). Entsteht auch durch Reduktion von Milchzucker mit Natriumamalgam (**Bouch.**, *Bl.* [2] **16**, 40; *A. ch.* [4] **27**, 75). — *Darst.* Die Manna von Madagaskar ist fast reiner Dulcit; es genügt, dieselbe aus Wasser umzukrystallisieren (**Bouch.**, *A. ch.* [4] **27**, 145; vgl. **Hecht**, *A.* **165**, 148 Anm.). — 10 g Galaktose werden in 100 g Wasser gelöst und mit 35 g 2½%/₀igem Natriumamalgam fortdauernd bei gewöhnlicher Temp. stark geschüttelt, wobei man von 15 zu 15 Minuten mit verd. Schwefelsäure neutralisiert. Wenn das Natriumamalgam größtenteils verbraucht ist, fügt man wieder etwa 30 g Natriumamalgam hinzu, die man unter Schütteln und Neutralisieren reagieren läßt, und so fort, (im ganzen etwa 300—400 g Natriumamalgam, wozu etwa 3 Stunden notwendig sind), bis fünf Tropfen der Lösung nur noch einen Tropfen **Fehling**scher Lösung reduzieren. Die Temp. soll dabei nicht über 25° steigen. Die vom Quecksilber getrennte Lösung wird mit H_2SO_4 genau neutralisiert und heiß in die vierfache Menge (etwa 900 ccm) heißen 95%/₀igen Alkohols gegossen. Beim Verdampfen der filtrierten Flüssigkeit bis auf etwa 20 ccm scheidet sich der Dulcit krystallinisch ab. Man krystallisiert ihn aus wenig heißem Wasser um (E. **Fischer**, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 8. Aufl. [Braunschweig **1908**], S. 84).

Monokline (**Gilmer**; **Bouch.**, *A. ch.* [4] **27**, 77) Prismen. F: 188.5° (korr.) (**Bouch.**, *Bl.* [2] **15**, 21). Kann in geringem Betrage sublimiert werden (**Berthelot**, Chimie organique fondée sur la synthèse, Bd. II [Paris 1860], S. 208). Kp_1: 275—280°; $Kp_{3,5}$: 290—295° (**Krafft, Dyes**, *B.* **28**, 2587). D^{15}: 1,466 (**Eichler**). — Schmeckt sehr schwach süß (**Laurent**, *A.* **76**, 358; **Bouch.**, *A. ch.* [4] **27**, 77; **Hecht**, *A.* **165**, 148 Anm.). 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 3.2 Tle. (**Gilmer**), bei 16,5° 2,94 Tle. (**Erlenmeyer, Wanklyn**, *J.* **1862**, 480; *A.* **135**, 132). 1 Tl. löst sich bei 4° in 47,8 Tln., bei 100° in 1,7 Tln. Wasser (**Weber, Tollens**, *A.* **299**, 319). Löslich in 1362 Tln. Alkohol (D: 0,835) bei 15° ((**Eichler**). Unlöslich in Äther (**Hünefeld**). — Ist [auch in Gegenwart von Borax (**Klein**, *C. r.* **99**, 145; **Müntz, Marcano**, *A. ch.* [6] **3**, 283) oder von sauren Molybdaten (**Gernez**, *C. r.* **119**, 64)] optisch inaktiv (**Biot** bei **Laurent**; **Jacquelin**; **Eichler**; s. auch E. F., **He.**, *B.* **25**, 1248; **Crossley**, *B.* **25**, 2564). — Molekulare Verbrennungswärme bei konst. Vol.: 729,1 Cal. (**Berthelot, Vieille**, *A. ch.* [6] **10**, 457), 723,6 Cal. (**Stohmann, Langbein**, *J. pr.* [2] **45**, 331), bei konst. Druck: 729,4 Cal. (**Be., Vie.**), 723,9 Cal. (**St., La.**). — Elektrocapillare Funktion: **Gouy**, *A. ch.* [8] **8**, 313. Elektrische Leitfähigkeit von wäßr. Lösungen, die Dulcit

und Borsäure enthalten: MAGNANINI, G. 20 I, 441. — Die wäßr. Dulcitlösung löst Kalk und Baryt (BERTH.).

Dulcit verhält sich beim Erhitzen für sich und beim Erhitzen mit Säuren ähnlich wie Mannit [Bildung von Anhydroprodukten (s. u.), Veresterung] (vgl. BERTH., BOUCH., *A. ch.* [4] 27, 145, 201; CARRÉ, *C. r.* 139, 637); mit Halogenwasserstoffsäuren in der Kälte bildet er Additionsverbindungen (BOUCH., *A. ch.* [4] 27, 168). — Bei der Elektrolyse von Dulcit in wäßr. Lösung entsteht ein in dl-Galaktosazon überführbares Produkt (NEUBERG, *Bio. Z.* 17, 284). Einw. von Ozon: HARRIES, LANGHELD, *H.* 51, 383. Bei der Oxydation mit 3%-igem Hydroperoxyd und $FeSO_4$ wurde dl-Galaktose isoliert (NEUBERG, WOHLGEMUTH, *H.* 36, 221; vgl. FENTON, JACKSON, *Soc.* 75, 9); DE STOECKLIN, VULQUIN (*C. r.* 148, 1405) wiesen bei der Oxydation durch H_2O_2 in Gegenwart von Chinhydron-Eisen die Entstehung einer (in dl-Galaktosazon überführbaren) Ketose nach. Bei der Oxydation mit PbO_2 und Salzsäure entsteht vorwiegend dl-Tagatose (E. FISCHER, *B.* 27, 1525, 1528; NEUBERG, *B.* 35, 2629; NEUB., WOHLG., *H.* 36, 223 Anm.). Die Oxydation durch Brom und Sodalösung liefert ein in dl-Galaktosazon überführbares Produkt (E. FISCHER, TAFEL, *B.* 20, 3390; vgl. E. F., HERTZ, *B.*, 25, 1256; NEUB., WOHLG., *H.* 36, 220). Salpetersäure oxydiert zu Schleimsäure (LAURENT, v. LIPPMANN, *B.* 25, 3218); daneben entstehen Traubensäure (CARLET, *C. r.* 51, 137; vgl. E. FISCHER, CROSSLEY, *B.* 27, 395) und Zucker (CARLET; GILMER; E. FISCHER, TAFEL, *B.* 20, 1091, 3390). Reduziert nicht FEHLINGsche Lösung (BERTHELOT) und alkalische Kupferoxydlösung (HABERMANN, HÖNIG, *M.* 5, 215). — Beim Erhitzen von Dulcit mit Jodwasserstoffsäure entsteht dasselbe (ERLENMEYER, WANKLYN, *J.* 1862, 480; *A.* 135, 133; HECHT, *A.* 165, 146) Gemisch von 2-Jodhexan und 3-Jodhexan (vgl. MICHAEL, *J. pr.* [2] 60, 422; M., HARTMANN, *B.* 40, 142; RASETTI, *Bl.* [3] 33, 691) wie aus Mannit. Einw. von PCl_5: BELL, *B.* 12, 1274; vgl. MOURGUES, *C. r.* 111, 111. Dulcit wird durch ammoniakalisches Kupfersulfat gefällt; die Fällung gibt mit Ammoniak eine blaue Lösung (GUIGNET, *C. r.* 109, 529; vgl. EICHLER, *J.* 1856, 666). — Bindung von CO_2 in Gegenwart von $Ca(OH)_2$: SIEGFRIED, HOWWJANZ, *H.* 59, 387.

Dulcit wird weder von Mycoderma aceti (Bacterium aceti) (BROWN, *Soc.* 51, 638) noch vom Sorbosebacterium (BERTRAND, *C. r.* 126, 763; *Bl.* [3] 19, 347; *A. ch.* [8] 3, 201) angegriffen. Auch der Bacillus aethaceticus (P. F. und G. C. FRANKLAND, FOX, *Chem. N.* 60, 187) und der Pneumokokkus von FRIEDLÄNDER (P. F. FRA., STANLEY, FREW, *Soc.* 59, 260, 270) bewirken keine Gärung [Unterschied von d-Mannit]. GRIMBERT (*Bl.* [3] 15, 94, 96) konnte aber Dulcit durch einen Pneumokokkus (FRIEDLÄNDER) zu Äthylalkohol, Essigsäure und Bernsteinsäure vergären. Gegen den Bacillus aethacetosuccinicus verhält sich Dulcit genau wie d-Mannit, er liefert damit Bernsteinsäure, Essigsäure, Äthylalkohol, Wasserstoff, Kohlensäure und wechselnde Mengen Ameisensäure (P. F. FRANKLAND, FREW, *Soc.* 61, 256, 274). Bei einer Schizomyceten-Gärung erhielt FITZ (*B.* 11, 45) Buttersäure neben Spuren anderer Säuren und etwas Äthylalkohol. Dulcit ist auch durch einen besonderen Spaltpilz aus Kuhkot vergärbar (FITZ, *B.* 16, 844). Er gärt nicht mit Hefe (SOUBEIRAN bei LAURENT, *A.* 76, 359). In Berührung mit Calciumcarbonat, weißem Käse und Wasser entstehen Äthylalkohol, Milchsäure und Buttersäure (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 50, 348). Bacterium formicicum erzeugt Milchsäure, Kohlensäure, Bernsteinsäure, Essigsäure, wenig Ameisensäure und Wasserstoff (OMELIANSKI, *C.* 1904 I, 685). Bacterium coli commune bildet l-Milchsäure (PÉRÉ, *C.* 1898 I, 518). Bei der Gärung durch tierische Gewebe entsteht nach BERTH. (*A. ch.* [3] 50, 372) Zucker.

Additionelle Verbindungen des Dulcits mit Säuren, mit Basen und mit Salzen.

$C_6H_{14}O_6 + HCl + 3H_2O$. *B.* Beim Lösen von Dulcit in höchst konz. Salzsäure und Abkühlen der Lösung auf 0° (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 168). Krystalle. Läßt sich unzersetzt aus konz. Salzsäure umkrystallisieren. Verwittert sofort an der Luft. Zerfällt durch Wasser in Salzsäure und Dulcit. — $C_6H_{14}O_6 + HBr + 3H_2O$. *B.* Analog der Chlorwasserstoffverbindung (BOUCH., *A. ch.* [4] 27, 170). Krystalle, etwas beständiger als die Chlorwasserstoffverbindung. — $C_6H_{14}O_6 + HI + 3H_2O$. *B.* Man löst 1 Tl. Dulcit in 3 Tln. Jodwasserstoffsäure (spez. Gew.: 2,0) bei gewöhnlicher Temperatur (BOUCH., *A. ch.* [4] 27, 172). Krystalle. Wird von Wasser völlig zerlegt. Zersetzt sich bei 100°.

$3CuO + C_6H_{14}O_6$. *B.* Durch Fällen von Dulcit mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung (EICHLER, *J.* 1856, 666). Hellblauer Niederschlag, wird beim Trocknen bei 100° grün. — $BaC_6H_{12}O_6 + 4^1/_2H_2O$. *B.* Beim Kochen von Dulcit mit Barythydrat und Wasser (GILMER, *A.* 123, 374). Krystalle. Wird bei 140° wasserfrei. — $3PbO + C_6H_{14}O_6$ (bei 100°). *B.* Durch Fällen von Dulcit mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung (EICHLER).

$CaCl_2 + C_6H_{14}O_6$. Pulver. Fast unlöslich in Alkohol; wird durch Wasser zersetzt (P. F. FRANKLAND, FREW, *Soc.* 61, 265). — $BiONO_3 + C_6H_{14}O_6$. *B.* Wird aus wäßr. Wismutnitrat-Dulcit-Lösung durch Aceton gefällt (VANINO, HARTL, *J. pr.* [2] 74, 145). Weiß, krystallinisch, sehr leicht löslich in Wasser.

Anhydroprodukte des Dulcits.

Dulcitan $C_6H_{12}O_5 = C_6H_8O(OH)_4$. *B.* Bei längerem Erhitzen von Dulcit auf 200° (BERTHELOT, Chimie organique fondée sur la synthèse, Bd. II [Paris 1860], S. 209). Die Ester des Dulcitans entstehen allgemein beim Erhitzen von Dulcit mit Säuren auf höhere Temp. (BERTH.; BOUCH., *A. ch.* [4] 27, 201); man gewinnt aus ihnen durch Verseifen Dulcitan (BERTH.). — Zähflüssiger Sirup. Unlöslich in Äther, sehr leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol. Verflüchtigt sich merklich bei 120°. Geht beim Erhitzen mit Baryt auf 180° oder auch bei längerem Stehen an feuchter Luft zum Teil in Dulcit über (BERTH.).

Dulcitandiacetat $C_{10}H_{16}O_7 = C_6H_8O(OH)_2(O\cdot C_2H_3O)_2$. *B.* Wird aus 10 Tln. Dulcit, 12 Tln. Essigsäureanhydrid und 120 Tln. Eisessig als Nebenprodukt bei der Darstellung von Dulcitdiacetat erhalten, namentlich bei höherer Temperatur (200°); die Mutterlaugen letzterer Substanz werden verdunstet, der Rückstand auf 150° erhitzt, dann mit Äther ausgezogen; die ätherische Lösung schüttelt man mit Pottaschelösung und verdunstet sie hierauf (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 147, 158). — Sehr zähflüssige Masse, die mit der Zeit krystallisiert. Schmeckt stark bitter. Löslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und in kaltem Äther. — Verbindet sich rasch mit Essigsäureanhydrid zu Dulcitantetraacetat und Dulcithexaacetat. Gibt beim Verseifen Dulcitan und sehr wenig Dulcit.

Dulcitantetraacetat $C_{14}H_{20}O_9 = C_6H_8O(O\cdot C_2H_3O)_4$. *B.* Wird aus den Mutterlaugen von der Darstellung des Dulcithexaacetates aus 1 Tl. Dulcit, 4—5 Tln. Essigsäureanhydrid und Eisessig ebenso isoliert, wie Dulcitandiacetat aus den Rückständen der Darstellung von Dulcitdiacetat (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 150, 160). — Weiches Harz, das mit der Zeit krystallisiert. Äußerst bitter schmeckend. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und kaltem Äther (BOUCH.). Optisch inaktiv (CROSSLEY, *B.* 25, 2564). — Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 180° entsteht nur eine kleine Menge Dulcithexaacetat. Gibt beim Verseifen durch Alkalien Dulcitan neben wenig Dulcit (BOUCH.).

Dulcitandibutyrat $C_{14}H_{24}O_7 = C_6H_8O(OH)_2(O\cdot C_4H_7O)_2$. *B.* Aus Dulcit und Buttersäure bei 200° (BERTHELOT, Chimie organique fondée sur la synthèse, Bd. II [Paris 1860], S. 210). — Ölig. Sehr leicht löslich in Äther und absolutem Alkohol. — Gibt beim Verseifen Dulcitan.

Dulcitandistearat $C_{42}H_{80}O_7 = C_6H_8O(OH)_2(O\cdot C_{18}H_{35}O)_2$. *B.* Aus Dulcit und Stearinsäure bei 200° (BERTHELOT). — Krystallinisch.

Dulcitantetrastearat $C_{78}H_{148}O_9 = C_6H_8O(O\cdot C_{18}H_{35}O)_4$. *B.* Aus Dulcit und stark überschüssiger Stearinsäure bei 220° (BERTHELOT).

Dulcitandibenzoat $C_{20}H_{20}O_7 = C_6H_8O(OH)_2(O\cdot C_7H_5O)_2$. *B.* Aus Dulcit und Benzoesäure bei 200° (BERTHELOT). — Terpentinartiges Harz. Sehr löslich in Äther.

Dulcitantetrabenzoat $C_{34}H_{28}O_9 = C_6H_8O(O\cdot C_7H_5O)_4$. *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Dulcithexabenzoat aus Dulcit und Benzoylchlorid und bleibt beim Umkrystallisieren des Rohproduktes aus starkem Alkohol in der Mutterlauge (BOUCH., *A. ch.* [4] 27, 163, 166). — Harzig. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in kaltem, wenig in heißem Alkohol, leicht in Äther. — Verdünnte Alkalien zerlegen den Ester selbst bei 140° bis 150° nur langsam (in über 8 Stunden) in Benzoesäure und Dulcitan.

Dulcitandi-d-weinsäure $C_{14}H_{20}O_{15} = C_6H_8O(OH)_2(O\cdot C_4H_5O_5)_2$. (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 54, 77.) — $CaC_{14}H_{18}O_{15}+4H_2O$.

Dulcitanmonochlorhydrin $C_6H_{11}O_4Cl = C_6H_8O(OH)_3Cl$. *B.* Beim Kochen von Dulcitdichlorhydrin mit Wasser (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 179). — *Darst.* Die Mutterlauge von der Darstellung des Dulcitdichlorhydrins (erhalten durch Erhitzen von Dulcit mit bei 0° gesättigter Salzsäure auf 100°) wird im Wasserbade verdunstet und dann zur Krystallisation unter die Luftpumpe über Schwefelsäure gebracht; die ausgeschiedenen Krystalle preßt man ab und löst sie in Äther (BOUCH., *A. ch.* [4] 27, 174, 178). — Lange Nadeln. F: 90°. Verliert bei 290° Salzsäure und Wasser. In jedem Verhältnis löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Verbindet sich direkt mit rauchender Salzsäure zu Dulcitdichlorhydrin. Zerfällt beim Kochen mit Wasser zum Teil in Salzsäure und Dulcitan. Durch wäßr. Alkalien ist diese Verseifung eine vollständige. Alkoholisches Ammoniak erzeugt bei 100° Dulcitamin $C_6H_8(OH)_5\cdot NH_2$ (s. Syst. No. 356). Mit Natriumamalgam entsteht die Verbindung $C_6H_{12}O_4$ bezw. $C_6H_{10}O_4$ (s. S. 547).

Dulcitanmonobromhydrin $C_6H_{11}O_4Br = C_6H_8O(OH)_3Br$. *B.* Beim Auflösen von Dulcitdibromhydrin in heißem Wasser (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 184). — Lange Nadeln. F: 143°. In jedem Verhältnisse löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Verbindet sich mit Bromwasserstoffsäure (spez. Gew.: 1,7) bei 100° leicht zu Dulcitdibromhydrin. Mit rauchender Salzsäure entsteht unter diesen Umständen Dulcitdichlorhydrin. Wird von Wasser oder wäßr. Alkalien bei 100° in HBr und Dulcitan gespalten.

Dulcitantetrabromhydrin $C_6H_8OBr_4$. *B.* Bei 48-stündigem Erhitzen von 1 Tl. Dulcit mit 20 Tln. Bromwasserstoffsäure (spez. Gew.: 1,85) auf 100°; man verdünnt den Röhreninhalt mit Wasser und zieht das Produkt mit Chloroform aus (BOUCHARDAT, *A. ch.*

[4] 27, 186). — Sehr dickflüssig. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform. — Wird von Salpeterschwefelsäure nicht angegriffen. Kann durch Wasser oder Alkalien nicht in Dulcitan oder Dulcit übergeführt werden.

Verbindung $C_6H_{12}O_4$ oder $C_6H_{10}O_4$ (vgl. SIWOLOBOW, *A.* 233, 372). *B.* Beim Behandeln von Dulcitdichlorhydrin oder Dulcitanmonochlorhydrin mit Natriumamalgam (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 181). — Geschmacklose gummiartige Masse. Löslich in Wasser und Alkohol.

Dulcid $C_6H_{10}O_4 = C_6H_8O_2(OH)_2$. *B.* Man erhitzt 45 g Dulcit mit 25 g Phosphorsäure 80 Stunden lang im Vakuum auf 135° und verseift die gebildeten Phosphorsäureester des Dulcids mit Wasser bei 140° (CARRÉ, *C. r.* 139, 637). — Sehr dicke, schwach gelbliche, stark hygroskopische Flüssigkeit. Kp_{18}: 198°. Löslich in jedem Verhältnis in Alkohol und Pyridin, unlöslich in Äther. — Regeneriert beim Erhitzen mit Wasser im Rohr selbst bei 200° nicht Dulcit.

Dulciddibenzoat $C_{20}H_{18}O_6 = C_6H_8O_2(O\cdot C_7H_5O)_2$. *B.* Aus Dulcid und Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin (CARRÉ, *C. r.* 139, 638). — Nadeln aus Alkohol. F: 138°.

Dicarbanilsäureester des Dulcids $C_{20}H_{20}O_6N_2 = C_6H_8O_2(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von 1 Mol.-Gew. Dulcid mit 3 Mol.-Gew. Phenylisocyanat in Pyridinlösung (CARRÉ, *C. r.* 139, 638). — Blättchen (aus Alkohol). F: 233°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

Monophosphorsäureester des Dulcids $C_6H_{11}O_7P = C_6H_8O_2(OH)\cdot O\cdot PO(OH)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Dulcit mit Phosphorsäure im Vakuum auf 135° (CARRÉ, *C. r.* 139, 638). — Das Bariumsalz enthält 1 Mol. Krystallwasser.

Funktionelle Derivate des Dulcits.

Dulcittrischwefelsäure $C_6H_{14}O_{15}S_3 = C_6H_8(OH)_3(O\cdot SO_3H)_3$. *B.* Beim Auflösen von Dulcit in konz. Schwefelsäure (EICHLER, *J.* 1856, 666). — $Ba_3(C_6H_{11}O_{15}S_3)_2$ (bei 40—50°). Gummiartig. Leicht löslich.

Dulcitpentaschwefelsäure (?) $C_6H_{14}O_{21}S_5 = C_6H_8(OH)(O\cdot SO_3H)_5$ (?). *B.* Aus Dulcit und $HO\cdot SO_2Cl$ (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 15). — $Ba_5(C_6H_9O_{21}S_5)_2$ + aq. Pulver. Hygroskopisch.

Dulcittetranitrat $C_6H_{10}O_{14}N_4 = C_6H_8(OH)_2(O\cdot NO_2)_4$. *B.* Beim gelinden Erhitzen von Dulcithexanitrat (BÉCHAMP, *C. r.* 51, 257; vgl. aber WIGNER, *B.* 36, 796). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt zwischen 120° und 130° (B.).

Dulcitpentanitrat $C_6H_9O_{16}N_5 = C_6H_8(OH)(O\cdot NO_2)_5$. *B.* Durch schwaches Erwärmen einer Lösung von Dulcithexanitrat in Pyridin (WIGNER, *B.* 36, 799). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). Sintert bei 71°, schmilzt bei 75°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, ziemlich schwer in Ligroin, sehr wenig in Wasser. Schmeckt intensiv bitter. — Gibt bei der Verseifung mit alkoholischem Kali 8,2% seines Stickstoffgehaltes als Nitrit ab.

Dulcithexanitrat, „Nitrodulcit" $C_6H_8O_{18}N_6 = O_2N\cdot O\cdot CH_2\cdot[CH(O\cdot NO_2)]_4\cdot CH_2\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Man löst 1 Tl. Dulcit in 5 Tln. Salpetersäure und setzt 10 Tle. konz. Schwefelsäure hinzu (BÉCHAMP, *C. r.* 51, 257; vgl. CHAMPION, *C. r.* 78, 1152). — Nadeln aus Alkohol (B.). F: 94—95° (VIGNON, GERIN, *C. r.* 133, 541; WIGNER, *B.* 36, 799). Läßt sich bei 40° unzersetzt trocknen (W.) — Geht bei gelindem Erwärmen in Dulcittetranitrat über (B.; vgl. aber W., *B.* 36, 796). Wird durch Erwärmen mit Pyridin in Dulcitpentanitrat verwandelt (W.). Gibt bei der Verseifung mit alkoh. Kali 10,9% seines Stickstoffgehaltes als Nitrit ab (W.). Reduziert FEHLINGsche Lösung (V., G.; vgl. W., *B.* 36, 800).

2. Heptanhexol-(1.2.3.4.5.6), Methylhexit, α-Rhamnohexit $C_7H_{16}O_6$ =

```
      OH  OH  H   H   OH
CH3·C———C———C———C———C·CH2·OH¹)
      H   H   OH  OH  H
```

Zur Konfiguration vgl. E. FISCHER, MORRELL, *B.* 27, 384. — *B.* Durch Reduktion einer gekühlten wäßrigen Lösung von α-Rhamnohexose mit Natriumamalgam (E. FISCHER, PILOTY, *B.* 23, 3106). — Kleine Prismen (aus heißem Alkohol). F: 173°. Ziemlich leicht löslich in heißem Methylalkohol und Äthylalkohol. $[\alpha]_D$: +14° (0,5255 g in 5,0462 g Wasser) (E. F., P., *B.* 23, 3827). Reduziert nicht FEHLINGsche Lösung.

---

1) Die Konfiguration des Rhamnohexits ist nach dem für die 4. Auflage geltenden Literatur-Schlußtermin (1. I. 1910) durch Untersuchungen von E. FISCHER, ZACH (*B.* 45, 3762 [1912]) vollständig aufgeklärt worden.

G. Heptaoxy-Verbindungen.

(Siebenwertige Alkohole.)

Heptaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n+2}O_7$.

1. Alkohole $C_7H_{16}O_7$.

1. ***d-Glyko-α-heptit*** (d-Gluco-α-heptit), ***Heptan-heptol-(1.2.3.4.5.6.7)***

$$C_7H_{16}O_7 = HO\cdot CH_2\cdot \underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-CH_2\cdot OH.$$

B. Beim Behandeln von d-Glyko-α-heptose $C_7H_{14}O_7$ mit Natriumamalgam (E. Fischer, *A.* **270**, 80). — Feine Prismen (aus Methylalkohol). F: 127—128°; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol; optisch inaktiv (auch in Gegenwart von Borax) (E. F.). Molekulare Verbrennungswärme bei konst. Druck: 841,2 Cal., bei konst. Vol.: 840,9 Cal. (Fogh, *C. r.* **114**, 921).

2. ***d-Glyko-β-heptit*** (d-Gluco-β-heptit), ***Heptan-heptol-(1.2.3.4.5.6.7)***

$$C_7H_{16}O_7 = HO\cdot CH_2\cdot \underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}\cdot CH_2\cdot OH.$$

B. Durch Reduktion von d-Glyko-β-heptose mit Natriumamalgam (Philippe, *C. r.* **147**, 1481). — Rechtwinklige, sternförmig gruppierte Tafeln (aus Alkohol). F: 130—131° (Maquennescher Block). Löslich in kaltem Wasser zu 50%, leichter in heißem Wasser, schwer in Alkohol. Dreht in wäßr. Lösung schwach nach rechts, in Gegenwart von Borax etwa gleichstark nach links.

3. ***Mannoheptite, Heptanheptole-(1.2.3.4.5.6.7)*** $C_7H_{16}O_7$ =

$$\text{I. } HO\cdot CH_2\cdot \underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH \text{ und II. } HO\cdot CH_2\cdot \underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH.$$

a) ***d-Mannoheptit, Perseit*** (Konfiguration entsprechend Formel I). *V.* In den Früchten, Samen und Blättern von Laurus persea L. (Muntz, Marcano, *C. r.* **99**, 38; *A. ch.* [6] **3**, 279; Maquenne, *C. r.* **107**, 583; *A. ch.* [6] **19**, 5). — *B.* Durch Reduktion von (4 g) d-Mannoheptose $C_7H_{14}O_7$ mit (50 g) Natriumamalgam (von 2,5% Na) (E. Fischer, Passmore, *B.* **23**, 936, 2231). Durch Reduktion von Perseulose mit Natriumamalgam, neben Perseulit (Bertrand, *C. r.* **149**, 226). — *Darst.* Die Samen von Laurus persea werden zerrieben und systematisch mit Wasser von 60° ausgelaugt; man fällt den wäßrigen Auszug durch (nicht überschüssigen) Bleiessig, entbleit das Filtrat durch H_2S, dampft dann zum Sirup ein, fällt durch Methylalkohol den Perseit aus und krystallisiert ihn aus Methylalkohol enthaltendem Wasser um (Maq.). — Nadeln. F: 188° (korr.) (Maq.). 100 ccm der gesättigten wäßrigen Lösung enthalten bei 14° 6,3 g, bei 18° 6,9 g, bei 35° 19,3 g, bei 46,5° 33 g, bei 74° 44 g Perseit (Mu., Mar.; E. F., Pa., *B.* **23**, 2232); 1 Tl. löst sich bei 18,4° in 18,6 Tln. Wasser (Maq.). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem (Mu., Mar.; Maq.). Ist für sich in wäßr. Lösung kaum merklich linksdrehend (Gernez, *C. r.* **114**, 480); wird in Gegenwart von Borax (Mu., Mar.; E. F., Pa.) sowie von sauren Molybdaten (Gernez) rechtsdrehend. Molekulare Verbrennungswärme bei konst. Vol.: 835,8 Cal., bei konst. Druck: 836,1 Cal. (Stohmann, Langbein, *J. pr.* [2] **45**, 332). Elektrocapillare Funktion: Gouy, *A. ch.* [8] **8**, 313. — Bei vorsichtiger Oxydation von Perseit mit Salpetersäure (D: 1,14) bei 45° entsteht d-Mannoheptose (E. F., Pa.). Reduziert nicht Fehlingsche Lösung (Mu., Mar.). Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht neben einem Jodid $C_7H_{13}I$ Tetrahydrotoluol (1-Methyl-cyclohexen-(1)) (Maquenne, *C. r.* **107**, 584; **108**, 101; **114**, 678, 918, 1066; *A. ch.* [3] **19**, 18; **28**, 270; Markownikow, *C.* **1904** I, 1213). Perseit gärt nicht mit Hefe (Mu., Mar.). Es wird von sehr aktivem Sorbosebacterium zu Perseulose oxydiert (Bertrand, *C. r.* **126**, 763; **147**, 201; *Bl.* [3] **19**, 348; [4] **5**, 629; *A. ch.* [8] **3**, 209).

Perseitheptanitrat $C_7H_9O_{21}N_7 = O_2N\cdot O\cdot CH_2\cdot[CH(O\cdot NO_2)]_5\cdot CH_2\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Man löst 1 Tl. Perseit in 5 Tln. rauchender Salpetersäure und fällt unter Abkühlen durch überschüssiges Vitriolöl (Maquenne, *A. ch.* [6] **19**, 15). — Nadeln (aus Alkohol). F: 138° (korr.). Ziemlich löslich in kochendem Alkohol. Explodiert unter dem Hammer.

b) ***l-Mannoheptit*** (Konfiguration entsprechend Formel II). *B.* Durch Reduktion von l-Mannoheptose mit Natriumamalgam (Smith, *A.* **272**, 188). — Krystalle (aus Wasser). F: 187° (korr.).

c) *dl-Mannoheptit* (Formel I + Formel II). *B.* Aus gleichen Mengen d- und l-Mannoheptit, gelöst in Wasser (SMITH, *A.* **272**, 189). Durch Reduktion von dl-Mannoheptose mit Natriumamalgam (S.). — Mikroskopische Tafeln (aus Wasser). F: 203° (korr.).

4. *Perseulit, Heptanheptol-(1.2.3.4.5.6.7)* $C_7H_{16}O_7$ =

```
             OH H   OH OH
HO·CH₂·C   C——C——C·CH(OH)·CH₂·OH¹).
             H  OH H   H
```

B. Durch Reduktion von Perseulose mit Natriumamalgam, neben Perseit (BERTRAND, *C. r.* **149**, 227). — Stark linksdrehend. Leicht löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol.

5. *d-Gala-α-heptit, Heptanheptol-(1.2.3.4.5.6.7)* $C_7H_{16}O_7$ =

```
             H   OH OH H
HO·CH₂·C——C——C——C·CH(OH)·CH₂·OH.
             OH H   H   OH
```

B. Bei 12-stdg. Schütteln von 2 g d-Gala-α-heptose, gelöst in 20 ccm Wasser, mit 150 g allmählich zugesetztem Natriumamalgam (von $2^1/_2$%) unter jeweiliger Neutralisation mit H_2SO_4 (E. FISCHER, *A.* **288**, 147). — Nadeln (aus siedendem Alkohol von 90%). F: 183—184°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol. Für die Lösung in kalt gesättigter Boraxlösung ist $[\alpha]_D^{20}$: —4,35° (p = 8,807).

6. *Volemit* $C_7H_{16}O_7 = C_7H_9(OH)_7$. *V.* Im Hutpilz Lactarius volemus (BOURQUELOT, vgl. bei E. FISCHER, *B.* **28**, 1973; BOUR., *C.* **1896** I, 28). In den Wurzeln und Rhizomen verschiedener Primulaceen (Primula grandiflora, P. elatior, P. officinalis u. a.) (BOUGAULT, ALLARD, *C. r.* **135**, 796). — Krystalle (aus Alkohol) (BOUR.). F: 154—155° (BOUG., A.). Löslich in $4^1/_2$ Tln. Wasser von 14°; schwer löslich in Alkohol (BOUR.); unlöslich in Äther (BOUG., A.). $[\alpha]_D$: +2,65°; das Drehungsvermögen in wäßr. Lösung ändert sich nicht mit der Konzentration. Borsäure modifiziert das Drehungsvermögen nicht, Borax dagegen sehr (für 0,7955 g Volemit und 2 g Borax, gelöst in Wasser zu 26,6 ccm ist $[\alpha]_D$: +20,83°) (BOUG., A.). — Gibt bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder mit Brom und Soda Volemose (E. F., *B.* **28**, 1974). Wird vom Sorbosebacterium zu einer Ketose oxydiert (BERTRAND, *C. r.* **126**, 764; *Bl.* [3] **19**, 348; *A. ch.* [8] **3**, 203, 209). — Liefert ein in Chloroform linksdrehendes Acetal vom Schmelzpunkt 206°, und ein Acetylderivat vom Schmelzpunkt 62° (BOUG., A.).

2. **Enneaheptit** $C_9H_{20}O_7 = (HO\cdot CH_2)_3C\cdot CH(OH)\cdot C(CH_2\cdot OH)_3$.

Anhydro-Derivat s. Anhydro-enneaheptit, Syst. No. 2451.

H. Oktaoxy-Verbindungen.

(Achtwertige Alkohole.)

Oktaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n+2}O_8$.

Alkohole $C_8H_{18}O_8$.

1. *d-Glyko-α.α-octit* (d-Gluco-α.α-octit), *Octanoctol-(1.2.3.4.5.6.7.8)* $C_8H_{18}O_8$

```
               H   H  OH H  H
= HO·CH₂·C——C——C——C——C·CH(OH)·CH₂·OH.
               OH OH H  OH OH
```

B. Beim Behandeln von d-Glyko-α.α-octose $C_8H_{16}O_8$ mit Natriumamalgam (E. FISCHER, *A.* **270**, 98). — Feine Nadeln (aus Methylalkohol). F: 141°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: +2° (in Wasser; p = 10,24); wird durch Zusatz von Borax stark drehend. — Liefert mit Benzaldehyd (+ Schwefelsäure) eine bei 185—187° schmelzende Benzalverbindung.

---

¹) Diese Formel wurde unter Berücksichtigung der nach dem für die 4. Auflage geltenden Literatur-Schlußtermin (1. I. 1910) erschienenen Arbeit von PEIRCE, *The Journal of Biological Chemistry* **23**, 327; *C.* **1916** I, 289 aufgestellt.

2. ***d-Mannooctit, Octanoctol-(1.2.3.4.5.6.7.8)*** $C_8H_{18}O_8$ =

```
         H    H    OH OH
HO·CH₂·C —  C —— C —— C·CH(OH)·CH(OH)·CH₂·OH.
         OH  OH   H    H
```

B. Durch Reduktion von d-Mannooctose mit Natriumamalgam (E. FISCHER, PASSMORE, *B.* **23**, 2235). — Mikroskopische Täfelchen (aus heißem Wasser). F: 258° (korr.). Ziemlich schwer löslich selbst in heißem Wasser.

3. ***d-Gala-α.α-octit, Octanoctol(1.2.3.4.5.6.7.8)*** $C_8H_{18}O_8$ =

```
         H    OH  OH  H
HO·CH₂·C —— C —— C —— C·CH(OH)·CH(OH)·CH₂·OH.
         OH   H   H   OH
```

B. Bei 4-stdg. Schütteln, unter jeweiliger Neutralisation mit H_2SO_4, von d-Gala-α.α-octose, gelöst in 9 Tln. Wasser, mit 25 Tln. Natriumamalgam von $2^1/_2$%; man gießt die mit H_2SO_4 neutralisierte und filtrierte Lösung in 6 Tle. heißen, absoluten Alkohol (E. FISCHER, *A.* **288**, 151). — Feine Nadeln (aus heißem Alkohol von 90%). Tafeln (aus Wasser). F: 224—226°. Reduziert FEHLINGsche Lösung nicht.

4. ***Octit*** $C_8H_{18}O_8$ ***aus Rosaceen.***
Dibenzalverbindung $C_{22}H_{26}O_8$ s. Syst. No. 3009.

I. Enneaoxy-Verbindungen.

d-Glyko-α.α.α-nonit (d-Gluco-α.α.α-nonit), **Nonannonol-(1.2.3.4.5.6.7.8.9)**

```
                      H    H    OH   H    H
C₉H₂₀O₉ = HO·CH₂·C —— C —— C —— C —— C·CH(OH)·CH(OH)·CH₂·OH.
                      OH   OH   H    OH   OH
```

B. Durch Reduktion von d-Glyko-α.α-α-nonose $C_9H_{18}O_9$ mit Natriumamalgam (E. FISCHER, *A.* **270**, 107). — Kleine Tafeln oder Prismen (aus Wasser). F: 194°. Leicht löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol.

III. Oxo-Verbindungen.

(Aldehyde, Ketone, Ketene.)

Nomenklatur. Werden in Kohlenwasserstoffen zwei am gleichen Kohlenstoff haftende Wasserstoffatome gegen ein Sauerstoffatom ausgetauscht, so ergeben sich Verbindungen, deren Moleküle die zweiwertige, „*Carbonyl*“ genannte, Gruppe — CO — enthalten. Bezüglich der Stellung des Carbonyls kann man bei den Abkömmlingen gesättigter Kohlenwasserstoffe zwei Fälle unterscheiden:

I. Das Carbonyl befindet sich am Ende der Kette und ist demgemäß einerseits an Wasserstoff, anderseits an Kohlenstoff gebunden:

$$\ldots\ldots C{-}CO{-}H;$$

II. Das Carbonyl befindet sich im Inneren der Kette und ist demgemäß beiderseits einfach an Kohlenstoff gebunden:

$$\ldots\ldots C{-}CO{-}C\ldots.$$

Verbindungen der ersten Art werden mit der Klassenbezeichnung **„Aldehyde“** (zusammengezogen aus „Alcohol dehydrogenatus“), solche der zweiten Art mit der Klassenbezeichnung **„Ketone“** („Acetone“) belegt.

Bei den Abkömmlingen ungesättigter Kohlenwasserstoffe ist noch ein dritter Fall möglich:

III. Das Carbonyl befindet sich am Ende der Kette und ist doppelt an das benachbarte Kohlenstoffatom — also weder aldehydartig noch ketonartig — gebunden:

$$\ldots\ldots C = CO.$$

Verbindungen dieser dritten Art nennt man **„Ketene“**.

Alle carbonylhaltigen Verbindungen kann man unter der Bezeichnung „Oxo-Derivate“ zusammenfassen, indem man den doppelt mit Kohlenstoff verbundenen Sauerstoff „*Oxo-Sauerstoff*“ nennt (KEKULÉ; vgl. ANSCHÜTZ, PARLATO, *B.* **25**, 1977). Die Oxo-Verbindungen können von gem.-Dioxy-Verbindungen als deren Anhydro-Derivate abgeleitet werden (vgl. dazu Leitsätze, S. 6—7).

$$>C<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} - H_2O = >C{:}O.$$

Auf Grund der Auffassung als Oxo-Derivate der Kohlenwasserstoffe gelangt man zu einer bequemen und auf alle einzelnen Fälle anwendbaren **Bennenung** sowohl der **einwertigen** wie der **mehrwertigen Carbonyl-Verbindungen**, z. B.:

$CH_3\cdot CH_2\cdot CHO$: α-Oxo-propan (oder 1-Oxo-propan),
$CH_3\cdot CO\cdot CH_3$: β-Oxo-propan,
$CH_2{:}CH\cdot CHO$: γ-Oxo-propen-(α) (oder γ-Oxo-propylen),
$CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$: ε-Oxo-hexen-(α),
$CH_2{:}CO$: Oxo-äthylen,
$HOC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO$: α.δ-Dioxo-butan,
$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$: β.δ.ζ-Trioxo-heptan,
$HOC\cdot CO\cdot CHO$: α.β.γ-Trioxo-propan.

Auch nach den Beschlüssen des **Genfer Kongresses** geht man für die Namenbildung auf die Kohlenwasserstoffe zurück, indem man bei Aldehyden die Endung „*al*“, bei Ketonen die Endung „*on*“ an den Namen des Kohlenwasserstoffs von gleicher Kohlenstoffzahl anhängt, z. B.:

$HCHO$: Methanal,
$CH_3\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CHO$: 2-Methyl-butanal-(4),
$CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$: 2-Methyl-butanal-(1),
$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$: Pentanon-(2),
$CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$: Hexen-(1)-on-(5),
$HOC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO$: Butandial,
$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$: Pentandion-(2.4),
$CH_3\cdot CO\cdot CHO$: Propanonal.

Indem der Genfer Kongreß für Aldehyde und Ketone zwei verschiedene Suffixe wählte, beging er eine Inkonsequenz gegenüber seiner Bestimmung für Alkohole (S. 268). Denn der Unterschied zwischen Aldehyden und Ketonen ist analog dem Unterschied zwischen primären, sekundären und tertiären Alkoholen, für welche sämtlich die gleiche Endung „ol" benutzt wird. Eine Folge dieser Inkonsequenz ergibt sich darin, daß es für die Ketene, die erst nach dem Genfer Kongreß bekannt geworden sind, nicht möglich ist „Genfer" Namen zu bilden, da für sie weder die Endung „al", noch die Endung „on" paßt.

Die gebräuchlichsten Namen für Aldehyde aber stützen sich auf ihre Beziehungen zu den Carbonsäuren von gleicher Kohlenstoffzahl, die an Stelle der Gruppe —COH die Carboxylgruppe —CO·OH im Molekül enthalten, z. B.:

$HCHO$: Formaldehyd (Aldehyd der Ameisensäure)
$CH_3 \cdot CHO$: Acetaldehyd,
$C_2H_5 \cdot CHO$: Propionaldehyd,
$HCO \cdot CH_2 \cdot CHO$: Malondialdehyd usw.

Für den einfachsten ungesättigten Aldehyd und den einfachsten zweiwertigen Aldehyd sind die Trivialnamen:

$CH_2:CH \cdot CHO$: Acrolein und $HOC \cdot CHO$: Glyoxal

üblich, die auch vielfach als Grundlage für abgeleitete Namen dienen, z. B.:

$C_2H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CHO$: α-Methyl-β-äthyl-acrolein
$CH_3 \cdot CO \cdot CHO$: Methyl-glyoxal.

Die einwertigen Ketone bezeichnet man am häufigsten durch Angabe der beiden mit Carbonyl verbundenen Kohlenwasserstoffreste, z. B.:

$CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5$: Methyl-äthyl-keton,
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$: Diäthyl-keton,
$CH_3 \cdot CO \cdot CH:CH_2$: Methyl-vinyl-keton.

Man unterscheidet diejenigen, deren Carbonyl beiderseits mit dem gleichen Radikal verbunden ist (R·CO·R), als einfache Ketone von den gemischten Ketonen R·CO·R', welche zwei verschiedene Radikale enthalten.

Für einfache Ketone bildet man ferner häufig Namen, welche ihre Beziehungen zu der den gleichen Kohlenwasserstoffrest enthaltenden Carbonsäure hervortreten lassen, indem man den Stamm des Säurenamens mit der Endung „on" verbindet, z. B.:

$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$: Aceton (einfaches Keton der Essigsäure),
$C_2H_5 \cdot CO \cdot C_2H_5$: Propion,
$(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$: Isobutyron.

In ähnlicher Weise lassen sich auch für gemischte Ketone Namen bilden, z. B.:

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$: Buttersäure-methylketon,
$CH_2:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$: Acrylsäure-äthylketon,

die aber nur in seltenen Fällen Vorteile bieten.

Der Name „*Aceton*" des niedrigsten Ketons kann zweckmäßig als Grundlage für die Namen höherer einwertiger Ketone dienen, z. B.:

$(CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$: Pentamethyl-aceton,
$CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$: Allyl-aceton,

wie auch in Verbindung mit den Bezeichnungen der Säure-Radikale für die Ableitung von Namen der β-Ketoaldehyde, β-Diketone usw., z. B.:

$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHO$: Formyl-aceton,
$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$: Acetyl-aceton,
$\left.\begin{matrix} CH_3 \cdot CO \\ CH_3 \cdot CO \end{matrix}\right\rangle CH \cdot CO \cdot CH_3$: unsymm. Diacetyl-aceton.

Die α-Diketone oder 1.2-Diketone — d. h. solche Diketone, deren Carbonyle einander benachbart sind — kann man als Verbindungen zweier Säureradikale auffassen und benennen, z. B.:

$CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$: Diacetyl,
$CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$: Acetyl-propionyl.

Diketone können bequem auch als Diacyl-Derivate von Kohlenwasserstoffen benannt werden, z. B:

$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$: Diacetyl-methan,
$C_2H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$: α.β-Dipropionyl-äthan.

Nach einem Vorschlag von BAEYER (*B.* 19, 160) werden ketonartige Substanzen derart benannt, daß man das Präfix „*Keto*" dem Namen derjenigen Verbindung voranstellt, welche an Stelle des Carbonylsauerstoffs zwei Wasserstoffatome enthält, z. B.:

$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$: Keto-propan.

Von diesem Nomenklaturprinzip macht man für die acyclischen Ketone selten Gebrauch, häufig aber für „Keto-Derivate" der cyclischen Kohlenwasserstoffe, der acyclischen Säuren usw.

Die Namen der **Ketene** werden meist von dem einfachsten Repräsentanten $CH_2:CO$, der „Keten" genannt wird (STAUDINGER, *B.* **38**, 1735), abgeleitet, z. B.:

$(CH_3)_2C:CO$: Dimethyl-keten.

Einteilung in Aldoketene (Aldene) und Ketoketene s. STAUDINGER, KLEVER, *B.* **41**, 909.

Radikale mit Aldehyd-Funktion erhalten nach der Genfer Nomenklatur die Endung „*ylal*", z. B.:

$—CH_2\cdot CHO$: Äthylal.

Für das einfachste derartige Radikal —CHO ergibt sich hiernach die Bezeichnung „Methylal", die aber mit dem alteingebürgerten Namen der Verbindung $CH_2(O\cdot CH_3)_2$ — vgl. S. 574 — kollidiert; man hat ferner für dieses Radikal, da es zugleich das Säureradikal der Ameisensäure $HCO\cdot OH$ ist, die bequeme Bezeichnung „Formyl", welche auch der Kürze wegen sich mehr als „Methylal" empfiehlt.

Radikale mit Keton-Funktion kann man in folgender Weise benennen:

$—CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$: Butylon-(2),
$—CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$: Butylon-(3) usw.

Für das einfachste hierhergehörige Radikal, das aus dem Aceton durch Wegnahme eines Wasserstoffatoms entsteht, ist die Bezeichnung:

$—CH_2\cdot CO\cdot CH_3$: Acetonyl

sehr gebräuchlich und zweckmäßig.

Als **funktionelle Derivate** schließen sich an die einzelnen Oxo-Körper zunächst diejenigen Verbindungen an, welche sich von ihren Hydrat-Formen („Ortho-Formen") $\genfrac{}{}{0pt}{}{X}{Y}{>}C(OH)_2$ durch Anhydro-Synthese mit Alkoholen ableiten (vgl. Leitsätze, S. 19, 21—22):

$$\text{a)}\quad {>}C(OH)_2 + R\cdot OH = H_2O + {>}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{O\cdot R}{OH}$$

$$\text{b)}\quad {>}C(OH)_2 + 2R\cdot OH = 2H_2O + {>}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{O\cdot R}{O\cdot R.}$$

Die nach Schema b) sich ergebenden Verbindungen belegt man mit dem Klassennamen „*Acetale*", die nach a) sich ergebenden kann man „Halbacetale" nennen. Die einzelnen hierher gehörigen Verbindungen kann man durch Angabe der zugrunde liegenden Carbonyl-Verbindung und der mit ihr gekuppelten Kohlenwasserstoffreste bezeichnen, z. B.:

$C_2H_5\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$: Propionaldehyd-dimethylacetal,
$(CH_3)_2C(O\cdot C_2H_5)_2$: Aceton-diäthylacetal.

Eine sehr deutliche Nomenklatur ergibt sich, wenn man sie als Dialkoxyl-Substitutions-Derivate von Kohlenwasserstoffen betrachtet, z. B.:

$CH_2:CH\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$: $\gamma.\gamma$-Dimethoxy-propen (oder $\gamma.\gamma$-Dimethoxy-propylen).

Das einfachste Acetal $CH_2(O\cdot CH_3)_2$ führt den Trivialnamen „Methylal"; als „Acetal" schlechthin pflegt man das Acetaldehyd-diäthylacetal $CH_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ zu bezeichnen.

Unter den **Derivaten mit anorganischen Kuppelungs-Substanzen** sind zunächst die Ammoniak-Derivate der Aldehyde zu nennen:

$$\text{a)}\ R\cdot CH{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{NH_2}\qquad \text{b)}\ R\cdot CH{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NH_2}\qquad \text{c)}\ R\cdot CH:NH.$$

Man bezeichnet die Verbindungen vom Typus a) als *Aldehyd-Ammoniake*, diejenigen vom Typus c) als *Aldimide* oder kürzer *Aldime*. Die nur in Form von Alkyl-Derivaten beständigen Verbindungen vom Typus b) sind gem.-Diamine.

Sehr zahlreich hergestellt sind die *Oxime*, welche aus Carbonylkörpern durch Hydroxylamin nach dem Schema:

$${>}C:O + H_2N\cdot OH = H_2O + {>}C:N\cdot OH$$

entstehen. Man unterscheidet unter ihnen *Aldoxime* und *Ketoxime*:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{H}{>}C:N\cdot OH\ \text{(Aldoxim)}\qquad \genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R'}{>}C:N\cdot OH\ \text{(Ketoxim).}$$

Zur Bezeichnung der einzelnen Oxime hängt man gewöhnlich die Endung „oxim" an den Namen des entsprechenden Carbonylkörpers, während nach der Genfer Nomenklatur diese Endung dem Namen des zugehörigen Kohlenwasserstoffs zugefügt wird, z. B.:

$CH_3\cdot CH:N\cdot OH$: Acetaldehyd-oxim, meist abgekürzt: Acetaldoxim; Genfer Name: Äthanoxim;
$CH_3\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot OH$: Propionaldoxim, Genfer Name: Propanoxim-(1);
$(CH_3)_2C:N\cdot OH$: Aceton-oxim, meist abgekürzt: Acetoxim. Genfer Name: Propanoxim-(2);
$CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_2H_5$: Methyl-äthyl-ketoxim, Genfer Name: Butanoxim-(2).

In komplizierteren Fällen — z. B. bei den Monoximen von Diketonen oder Ketoaldehyden — empfiehlt es sich vielfach, für die Namengebung die Gruppe $>N\cdot OH$ als Substituenten aufzufassen, wobei man für sie die Bezeichnung „*Oximino*" benutzt, z. B.:

$CH_3\cdot CO\cdot CH:N\cdot OH$: Oximino-aceton (auch Isonitrosoaceton genannt).

Die Dioxime von 1.2-Dicarbonyl-Körpern nennt man *Glyoxime*, z. B.:

$HO\cdot N:CH\cdot CH:N\cdot OH$: Glyoxim,
$CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_2H_5$: Methyl-äthyl-glyoxim.

Bei den Oximen kommen auch Stereoisomerie-Fälle in Betracht, die auf verschiedene räumliche Stellung des an N gebundenen Hydroxyls zurückgeführt werden:

X—C—Y und X—C—Y
HO·N̈ N̈·OH

Zu ihrer Unterscheidung benutzt man nach HANTZSCH die Präfixe „*syn*-" und „*anti*-", welche die räumliche Stellung des Hydroxyls zu demjenigen der Radikale X und Y angeben, das unmittelbar nach dem Präfix genannt wird, z. B.:

CH_3—C—C_2H_5 / HO·N̈ und CH_3—C—C_2H_5 / N̈·OH

syn-Methyl-äthyl-ketoxim oder anti-Äthyl-methyl-ketoxim | anti-Methyl-äthyl-ketoxim oder syn-Äthyl-methyl-ketoxim.

Bei den Aldoximen trifft man unter den beiden hiernach möglichen Bezeichnungsweisen die Auswahl derart, daß das Isomere mit Nachbarstellung von OH und H die Bezeichnung *syn*- erhält, z. B.:

CH_3—C—H / N̈·OH und CH_3—C—H / HO·N̈

Acet-syn-aldoxim (nicht anti-Acetaldoxim) | Acet-anti-aldoxim (nicht syn-Acetaldoxim).

Bei Dioximen von symmetrischer Struktur sind drei Stereoisomere möglich; man bezeichnet hier mit *syn*- diejenige Konfiguration, welche die beiden Hydroxyle einander zugewandt enthält, mit *anti*- die Konfiguration mit abgewandter, mit *amphi*- die Konfiguration mit räumlich unsymmetrischer Stellung der Hydroxyle:

$CH_3\cdot C$————$C\cdot CH_3$, / N̈·OH HO·N̈ — syn-Form
$CH_3\cdot C$—$C\cdot CH_3$, / HO·N̈ N̈·OH — anti-Form
$CH_3\cdot C$————$C\cdot CH_3$, / HO·N̈ HO·N̈ — amphi-Form

Für die Abkömmlinge des Diamids hat man die folgenden Klassenbezeichnungen:

$R\cdot CH:NH\cdot NH_2$ und $(R)(R')C:N\cdot NH_2$: *Hydrazone*,
$R\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot R$: *Aldazine*,
$(R)(R')C:N\cdot N:C(R)(R')$: *Ketazine*.

Für die Benennung der einzelnen Aldazine und Ketazine kann man die Beziehungen zu den entsprechenden Carbonylkörpern zum Ausdruck bringen oder unter Benutzung der Bezeichnung „*Azi*" für das vierwertige Radikal $>N\cdot N<$ (vgl. CURTIUS, *J. pr.* [2] **44**, 96) die Namen vom einfachsten Aldazin — dem Azimethylen $CH_2:N\cdot N:CH_2$ — ableiten, z. B.:

$CH_3\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot CH_3$: Acet-aldazin oder symm. Dimethyl-azimethylen,
$(CH_3)_2C:N\cdot N:C(CH_3)_2$: Dimethylketazin oder Tetramethyl-azimethylen.

In den Substitutionsprodukten der Carbonylkörper gibt man häufig den Ort der Substituenten derart an, daß man durch griechische Buchstaben ihre relative Stellung zur funktionellen Gruppe — dem Carbonyl — charakterisiert, z. B.:

$CH_3\cdot CHCl\cdot CCl_2\cdot CHO$: $\alpha.\alpha.\beta$-Trichlor-butyraldehyd,
$CH_3\cdot CO\cdot CHCl_2$: $\alpha.\alpha$-Dichlor-aceton,
$CH_2Cl\cdot CO\cdot CH_2Cl$: $\alpha.\alpha'$-Dichlor-aceton.

Am deutlichsten werden die Namen, wenn man auf den Kohlenwasserstoff zurückgeht und auch den Oxo-Sauerstoff als Substituenten betrachtet, z. B.:

$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2Br$: δ-Brom-β-oxo-butan,
$CCl_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CCl_3$: $\alpha.\alpha.\alpha.\varepsilon.\varepsilon.\varepsilon$-Hexachlor-$\beta.\delta$-dioxo-pentan.

Für die den Oxo-Verbindungen entsprechenden Schwefelkörper werden die Bezeichnungen *Thioaldehyde* und *Thioketone*, nach der Genfer Nomenklatur die Endungen „*thial*" und „*thion*" benutzt, z. B.:

$CH_3\cdot CHS$: Thioacetaldehyd oder Äthan-thial
$CH_3\cdot CS\cdot CH_3$: Thioaceton oder Propan-thion.

Die Schwefel-Analoga der Acetale (s. S. 553) nennt man *Mercaptale* und *Mercaptole*, je nachdem sie sich von Aldehyden oder von Ketonen ableiten, z. B.:

$CH_2(S\cdot C_2H_5)_2$: Formaldehyd-diäthylmercaptal,
$(CH_3)_2C(S\cdot CH_3)_2$: Aceton-dimethylmercaptol.

A. Monooxo-Verbindungen.

(Monoaldehyde und Monoketone.)

1. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n}O$.

Vergleichende Übersicht über Bildungs- und Darstellungsweise der gesättigten Aldehyde: Bouveault, *Bl.* [3] 31, 1306, 1322.

Lichtbrechungsvermögen gesättigter Aldehyde und Ketone: Brühl, *Ph. Ch.* 7, 159; vgl. auch Kanonnikow, *C.* 1901 I, 986. — Über thermochemische Verhältnisse vgl. Berthelot, *A. ch.* [7] 6, 59. — Magnetisches Drehungsvermögen: Perkin, *J. pr.* [2] 32, 523, 618. Dielektrizitätskonstanten: Drude, *Ph. Ch.* 23, 308. Aldehyde und Ketone zeigen die Fähigkeit zu elektrischer Luminescenz, während Säuren, Säureester, Säureanhydride, Säureamide, Acetale, Enole und Enoläther diese Fähigkeit nicht zeigen (Kauffmann, *B.* 35, 473).

Durch alkalisch reagierende Agenzien erleiden die Aldehyde, deren CHO-Gruppe an CH_3, CH_2 oder CH gebunden ist, eine Kondensation. Und zwar geben die Aldehyde $R\cdot CH_2\cdot CHO$ (R = H oder Alkyl) zunächst Aldole $R\cdot CH[\cdot CH(OH)\cdot R]\cdot CHO$, dann (bei energischerer Einwirkung) ungesättigte Aldehyde $R\cdot C[:CH\cdot R]\cdot CHO$, während die Aldehyde $(R)(R')CH\cdot CHO$ (R und R': Alkyle) zwar Aldole, aber keine ungesättigten Aldehyde bilden (Lieben, *M.* 22, 289). — Aldehyde leuchten häufig sehr stark beim Oxydieren mit heißer alkoholischer Kalilauge und Luft, Bromwasser, Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumpersulfat (Trautz, *Ph. Ch.* 53, 84). Systematische Untersuchungen über das Verhalten der Ketone bei der Oxydation mit Chromsäure-Gemisch und mit Kaliumpermanganat: Popow, *A.* 145, 283; 161, 285; Hercz, *A.* 186, 257; Glücksmann, *M.* 10, 770; G. Wagner, *J. pr.* [2] 44, 257. — Systematische Untersuchung über die Einw. von salpetriger Säure (Amylnitrit + Salzsäure) auf die Ketone $CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot R$ bezüglich der Struktur der hierbei gebildeten α-Isonitrosoketone: Ponzio, de Gaspari, *J. pr.* [2] 58, 392. Systematische Untersuchung über das Verhalten verschiedener Ketone bei der Einw. von Salpetersäure (Bildung von α-Diketonen, Acyl-dinitrokohlenwasserstoffen, gem.-Dinitro-paraffinen und Fettsäuren): Fileti, Ponzio, *J. pr.* [2] 51, 498; 55, 186; 58, 362.

Vergleichende Versuche über das Verhalten verschiedener Methyl-ketone beim Erhitzen mit Benzoylchlorid (Bildung bzw. Nichtbildung von β-Benzoyloxyalkylenen): Lees, *Soc.* 83, 145.

Besonders charakteristisch für Aldehyde und Ketone ist die Überführbarkeit in Verbindungen, welche an Stelle des Sauerstoffatoms zweiwertige stickstoffhaltige Reste enthalten, im Sinne des allgemeinen Schemas:

$$>C:O + H_2N\cdot X = H_2O + >C:N\cdot X.$$

So entstehen mit Hydroxylamin die Oxime

$$>C:O + H_2N\cdot OH = H_2O + >C:N\cdot OH,$$

mit Hydrazin die Hydrazone:

$$>C:N\cdot NH_2,$$

bezw. die Aldazine oder Ketazine $>C:N\cdot N:C<$, mit Hydrazin-Abkömmlingen vom Typus $H_2N\cdot NHX$ und $H_2N\cdot N(X)(Y)$ die N-substituierten Hydrazone, von denen besonders die

Phenyl-hydrazone $>C:N\cdot NH\cdot C_6H_5$
und die Semicarbazone $>C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$

wichtig sind. Die Bildung solcher Derivate dient zum Nachweis der Aldehyd- oder Keton-Natur von Verbindungen, ferner zur Charakterisierung der einzelnen Aldehyde bezw. Ketone und zu deren Isolierung aus Gemischen. Aus den Oximen, Phenylhydrazonen usw. kann man durch Spaltung mit Säuren die zugrunde liegenden Carbonylkörper wieder erzeugen.

Zusammenfassende Darstellung dieser Carbonyl-Reaktionen s. in Hans Meyers „Analyse und Konstitutionsermittelung organischer Verbindungen", 2. Aufl. [Berlin 1909], S. 621—655.

Zur Isolierung der Aldehyde und Ketone werden ferner vielfach ihre Verbindungen mit Natriumdisulfit $>C<^{OH}_{O\cdot SO_2Na}$ benutzt, die beim Schütteln mit einer konzentrierten Lösung von $NaHSO_3$ häufig als krystallinische Niederschläge entstehen, und aus denen man

die Carbonyl-Körper durch Erwärmen mit verdünnten Säuren oder Alkalicarbonaten — auch durch Alkalinitrite (vgl. FREUNDLER, BUNEL, *C. r.* **132**, 1338) — regenerieren kann.

Über Farbenreaktionen von Aldehyden und Ketonen s.: v. BITTÓ, *A.* **267**, 372; *Fr.* **36**, 369; DENIGÈS, *Bl.* [3] **17**, 381.

Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Ketonen und Kaliumdisulfit: PETRENKO-KRITSCHENKO, KESTNER, Ж. **35**, 406; *C.* **1903** II, 491; *A.* **341**, 163.

Bestimmung der Giftigkeit von Aldehyden durch Bluthämolyse: VANDEVELDE, *Ch. Z.* **30**, 297; *C.* **1906** II, 74. Verhalten der Ketone im tierischen Organismus: vgl. SCHWARZ, *A. Pth.* **40**, 168.

Verwendung gesättigter Aldehyde zur Geschmacksverbesserung der Margarine: NEUDÖRFER, KLIMONT, D. R. P. 135081; *C.* **1902** II, 1236.

Allgemeine Reaktionen, welche zum Nachweis des aldehydisch gebundenen Carbonyls dienen können.

1. Silberspiegel-Reaktion. Aldehyde reduzieren ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Man verwendet zur Hervorrufung der Reaktion zweckmäßig Lösungen von a) 3 g $AgNO_3$ in 30 g Wasser, b) 3 g NaOH in 30 g Wasser, mischt unmittelbar vor dem Gebrauch gleiche Volumina von a und b und tropft langsam Ammoniak (D: 0,923) zu, bis das Silberoxyd eben gelöst ist (TOLLENS, *B.* **15**, 1635, 1828). Die Reduktion tritt aber auch mit manchen organischen Verbindungen ein, die nicht zu den Aldehyden gehören (vgl. MORGAN, MICKLETHWAIT, *C.* **1903** I, 72).

2. Reaktion mit entfärbter Fuchsin-Lösung. Eine durch überschüssige schweflige Säure entfärbte Fuchsin-Lösung färbt sich beim Schütteln mit Aldehyden in der Kälte rotviolett (SCHIFF, *Z.* **1867**, 175; CARO, *B.* **13**, 2343 Anm.; J. G. SCHMIDT, *B.* **14**, 1848). Manche Ketone rufen ebenfalls Farbenerscheinungen hervor (vgl. v. BITTÓ, *Fr.* **36**, 374). Statt des Fuchsins können einige Homologe des Fuchsins, dagegen nicht Säurefuchsin und nicht die am Stickstoff mehrfach substituierten Fuchsine verwendet werden (CAZENEUVE, *Bl.* [3] **17**, 196, 998; vgl. indes LEFÈVRE, *Bl.* [3] **17**, 535). FAKTOR (*C.* **1905** I, 1305) benutzt eine durch Magnesium entfärbte Fuchsinlösung.

3. Reaktion mit p-Diazobenzolsulfonsäure. Zu einer frisch bereiteten Lösung von 1 Tl. p-Diazobenzolsulfonsäure in 60 Tln. kalten Wassers und wenig Natronlauge fügt man die zu prüfende Substanz, mit verdünntem Alkali vermischt, und einige Körnchen Natriumamalgam hinzu. Nach 10—20 Minuten nimmt die Lösung eine rotviolette Färbung an, wenn ein in alkalischer Lösung einigermaßen beständiger Aldehyd vorliegt (PENTZOLDT, E. FISCHER, *B.* **16**, 657).

4. Reaktion von Angeli und Rimini (vgl.: ANGELI, ANGELICO, *R. A. L.* [5] **10** I, 164; *G.* **34** I, 56; ANGELICO, FANARA, *G.* **31** II, 26; RIMINI, *R. A. L.* [5] **10** I, 355). Aldehyde werden durch N-Benzolsulfonylhydroxylamin in alkalischer Lösung:

$$C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot OH + R\cdot CHO = C_6H_5\cdot SO_2H + R\cdot C(:N\cdot OH)\cdot OH$$

in die entsprechenden Hydroxamsäuren (bezw. Hydroximsäuren) verwandelt, welche durch ihre Kupfersalze und die intensive Rotfärbung mit Eisenchlorid erkannt werden können.

5. Döbnersche Reaktion. Aldehyde kondensieren sich bei etwa 3-stündigem Kochen in Alkohol mit β-Naphthylamin und Brenztraubensäure zu α-Alkyl-β-naphthocinchoninsäuren:

$$C_{10}H_7\cdot NH_2 + \underset{CO_2H}{CO}\cdot CH_3 + HOC\cdot R = C_{10}H_6\begin{cases} N\text{=====}C\cdot R \\ C(CO_2H) = CH \end{cases} + 2H_2O + H_2,$$

die durch ihre Schmelzpunkte identifiziert werden können (DÖBNER, *B.* **27**, 352, 2020).

6. Reaktion von Michael und Ryder. Läßt man eine kleine Menge eines Aldehyds mit einer Lösung von 1 Tl. Resorcin in 2 Tln. absolutem Alkohol nach Zusatz einiger Tropfen konz. Salzsäure einige Stunden stehen und gießt dann in Wasser, so scheidet sich ein amorpher oder krystallinischer Niederschlag ab (MICHAEL, RYDER, *Am.* **9**, 134).

7. Photographische Reaktion. Bei Zusatz von wäßr. oder alkoh. Lösungen vieler Aldehyde zu einer Lösung von Pyrogallussäure und Natriumdisulfit in Wasser findet eine Beschleunigung der Entwicklung des Bildes einer belichteten photographischen Platte statt. Durch diese Reaktion läßt sich Methanal in einer Verdünnung von $^1/_{25000}$, Äthanal in einer Verdünnung von $^1/_{15000}$ noch nachweisen (LUMIÈRE, SEYEWETZ, *Bl.* [3] **19**, 134).

8. Aldehyde liefern mit Hämoglobin eine charakteristische Spektralreaktion; Ketone zeigen die Reaktion nicht (BRUYLANTS, *C.* **1907** II, 847).

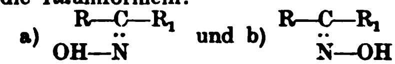
Nachweis von Ketonen durch Überführung ihrer Oxime in Bromnitroso-Verbindungen (R)(R')CBr·NO: PILOTY, STOCK, *B.* **35**, 3099. — Farbenreaktionen von Ketonen mit Vanillin-Salzsäure bezw. Vanillin-Schwefelsäure: SSOLONINA, *C.* **1905** I, 343; ROSENTHALER, *Fr.* **44**, 292; KUTSCHEROFF, *Fr.* **44**, 622.

Eine quantitative Bestimmung der Oxo-Gruppe in Aldehyden und Ketonen kann man darauf gründen, daß man durch eine bekannte überschüssige Menge Phenylhydrazin das Phenylhydrazon bildet und das nicht verbrauchte Phenylhydrazin durch Erwärmen mit FEHLINGscher Lösung zerstört, wobei sich seine Menge durch Messung des entwickelten Stickstoffs ergibt (STRACHE, *M.* **12**, 528; **13**, 301; BENEDIKT, STRACHE, *M.* **14**, 270; WATSON SMITH, *Ch. N.* **93**, 83).

Titrimetrische Bestimmungen auf Grund der Bildung von Alkalidisulfit-Verbindungen: RIPPER, *M.* **21**, 1079; SADTLER, *C.* **1904** I, 1176, 1671; *Am. Soc.* **27**, 1321.

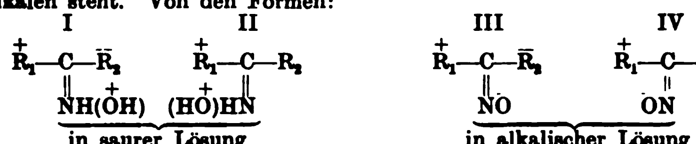
Acetale. Thermochemische Untersuchungen über die Acetale, sowie Untersuchungen über den Gleichgewichtszustand bei der Bildung der Acetale aus Aldehyden und Alkoholen: DELÉPINE, *A. ch.* [7] **23**, 378. Über die Verdrängung der alkoholischen Reste bei der Reaktion zwischen Acetalen und Alkoholen (bezw. Phenolen) s. DELÉPINE, *A. ch.* [7] **23**, 482.

Oxime. Bei den Oximen — namentlich in der aromatischen Reihe — werden häufig Isomeriefälle beobachtet, welche durch Strukturformeln nicht befriedigend erklärt werden können, dagegen eine plausible Erklärung durch Annahme einer Stereoisomerie finden, welche auf den räumlichen Verhältnissen des Stickstoffatoms beruht. Nach HANTZSCH und WERNER (*B.* **23**, 11) sind die drei Valenzen des Stickstoffatoms bei gewissen Verbindungen nach den Ecken eines (jedenfalls nicht regulären) Tetraeders hin gerichtet, dessen vierte Ecke vom Stickstoffatom selbst eingenommen wird. Im Sinne dieser Anschauung ergeben sich am Modell für die unsymmetrisch konstituierten Oxime $R\cdot C(:N\cdot OH)\cdot R_1$, zu denen auch die Aldoxime $R\cdot C(:N\cdot OH)\cdot H$ gehören, zwei Konfigurationsmöglichkeiten, welche in abgekürzter Weise durch die Raumformeln:



dargestellt werden können (zur Nomenklatur s. S. 554). Näheres über die Stereochemie der Oxime siehe in WERNERs Lehrbuch der Stereochemie [Jena 1904], S. 228 ff.

Da die Oxime sowohl basischen als sauren Charakter haben, enthalten sie in saurer Lösung das Kation $>\overset{+}{N}H(OH)$ und in alkalischer Lösung das Anion $>N\bar{O}$. Es werden daher bei stereoisomeren Oximen nach ABEGG (*B.* **32**, 291) in saurer bezw. alkalischer Lösung diejenigen Formen die beständigeren sein, in denen der positiv oder negativ geladene Sauerstoff in korrespondierender Stellung zu relativ negativen bezw. positiven Atomen oder Radikalen steht. Von den Formen:



werden I und IV die beständigsten sein. — Erklärung der stereomeren Formen unter Zuhilfenahme von Partial- und Neben-Valenzen: FORSTER, DUNN, *Soc.* **95**, 427. — Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Umsetzung von verschiedenen Ketonen mit Hydroxylamin zu Oximen, sowie mit Phenylhydrazin zu Phenylhydrazonen: PETRENKO-KRITSCHENKO, LORDKIPANIDZE, *B.* **34**, 1702; P.-K., KANTSCHEFF, *B.* **39**, 1452; *C.* **1904** I, 331; P.-K., *A.* **341**, 150; vgl. dazu STEWART, BALY, *Soc.* **89**, 500. — Ketoxime erleiden unter dem Einfluß verschiedener saurer Agenzien — z. B. HCl in eisessigsaurer, mit Essigsäureanhydrid versetzter Lösung, Phosphorpentachlorid in Äther — Umlagerung zu N-substituierten Säureamiden:

$$X\cdot C(:N\cdot OH)\cdot Y = X\cdot CO\cdot NH\cdot Y$$

(BECKMANN, *B.* **20**, 2580). Systematische Untersuchung über den Verlauf dieser Isomerisation — „Beckmannsche Umlagerung" — bei gemischten aliphatischen Ketoximen: HANTZSCH, *B.* **24**, 4018; vgl. auch BLAISE, GUÉRIN, *Bl.* [3] **29**, 1214. Zur Theorie des Vorgangs vgl.: BECKMANN, *B.* **27**, 300; STIEGLITZ, *Am.* **18**, 751; **29**, 49; SLOSSON, *Am.* **29**, 289; SHUTER, *R.* **24**, 372; WALLACH, *A.* **346**, 272; SCHROETER, *B.* **42**, 2336, 2340. — Systematische Untersuchungen über die Einwirkung von Alkylhaloiden auf Aldoxime und Ketoxime: DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* **71**, 573; **79**, 628. — Bestimmung des als Oxim gebundenen Hydroxylamins durch Spaltung der Oxime mit titrierter Salzsäure und Titration der frei bleibenden Salzsäure mit NaOH: GRIMALDI, *C.* **1903** I, 97.

Systematische Untersuchungen über die hypnotische Wirkung der aus *Mercaptalen* und *Mercaptolen* durch Oxydation entstehenden *Disulfone* $R\cdot CH(SO_2\cdot R')_2$ und $(R)(R')C(SO_2\cdot R'')_2$ in ihrer Abhängigkeit von der Natur der Radikale R, R′, R″: BAUMANN, KAST, *H.* **14**, 52.

1. Methanal, Oxomethan, Ameisensäurealdehyd, Formaldehyd CH_2O.

Literatur: VANINO, L., SEITTER, E., Der Formaldehyd. Seine Darstellung, Eigenschaften, seine Anwendung in der Technik und Medizin [Wien 1901]. — ORLOW, J. E., Formaldehyd. Der bisherige Stand der wissenschaftlichen Erkenntnis und technischen Verwendung sowie neue Untersuchungen über seine Herstellung und über pyrogenetische Kontaktreaktionen. Ins Deutsche übertragen von C. KIETAIBL [Leipzig 1909].

Vorkommen
(vgl. auch unter Bildung).

Formaldehyd findet sich in wechselnder Menge unter den Verbrennungsprodukten von Holz (PASQUALIS, *C.* 1897 II, 1012), Kohle, Torf, Papier, Zucker, Kautschuk, Kork, Geweben, Tabak, Kohlenwasserstoffen usw., daher in den Rauchgasen gußeiserner Öfen, im Ruß (polymerisiert), in der Atmosphäre der Städte (TRILLAT, *C. r.* 138, 1613; 139, 742; 140, 797; *Bl.* [3], 33, 386, 393; *C.* 1907 I, 463), sowie in den geräucherten Fleischwaren (PERRIER, *C. r.* 143, 600). In der atmosphärischen Luft (vielleicht zum Teil in Form von Methylal) (HENRIET, *C. r.* 138, 203, 1272; 139, 67). — Zur Frage des Vorkommens in den grünen Teilen der Pflanzen siehe: BOKORNY, *Ch. Z.* 16, Repert. [1892], 230; *C.* 1903 I, 1035; *Ch. Z.* 27, 525; 33, 1141, 1150; POLLACCI, *C.* 1899 II, 881; 1900 I, 822; *Atti del Istituto Botanico Pavia*, September 1900; *C.* 1901 II, 938; *R. A. L.* [5] 16 I, 199; DELÉPINE, *C. r.* 123, 120; *Bl.* [3] 15, 997; H. EULER, *B.* 37, 3411; H. und A. EULER, *C.* 1905 I, 941; LÖB, *B.* 37, 3595; PLANCHER, RAVENNA, *R. A. L.* [5] 13 II, 459; USHER, PRIESTLEY, *C.* 1906 I, 1442; KIMPFLIN, *C. r.* 144, 148. Über Vorkommen in ätherischen Ölen vgl. z. B.: OPITZ, *A. r.* 229, 279; SCHIMMEL & Co., *C.* 1904 I, 1263; s. auch SEMMLER, Die ätherischen Öle, Bd. I [Leipzig 1906], S. 564.

Bildung und Darstellung.

Bildung (s. auch unter Vorkommen). Durch Oxydationsprozesse: Beim Überleiten eines mit Methylalkohol beladenen Luftstromes über glühendes Platin (A. W. HOFMANN, *A.* 145, 357; *B.* 2, 152; 11, 1685). Diese Bildungsweise ist vielfach variiert und verbessert worden; das Prinzip — die flammenlose Verbrennung des Methylalkohols über einem Katalysator — bildet die Grundlage vieler Methoden und Vorschläge zur technischen Darstellung des Formaldehyds (s. S. 560). VOLHARD (*A.* 176, 128) und TOLLENS (*B.* 15, 1629; 16, 917; *L. V. St.* 29, 361) wandten ebenfalls Platin als Katalysator an, das auch durch platinierten Asbest ersetzt wurde (KABLUKOW, Ж. 14, 194; *J.* 1882, 734; TISCHTSCHENKO, Ж. 19, 486; *J.* 1887, 1350). Auch der weißglühende Mantel des Gasglühlichtstrumpfes kann als Katalysator dienen (MASON, WILSON, *C.* 1906 I, 394). Nach LOEW (*J. pr.* [2] 33, 324) leitet man Luft durch auf 45—50° erwärmten (TOLLENS, *B.* 19, 2135; *A.* 243, 335 Anm.) Methylalkohol und führt das erhaltene Gasgemisch über eine Spirale aus Kupferdrahtnetz. Wird das auf 100° vorgewärmte Gemisch von Methylalkohol und Luft über einen Kontaktzünder mit Platin- oder Palladiumschwarz geleitet, so entzündet es sich, und der eigentliche Katalysator wird auf die nötige Temperatur gebracht, auf der er durch die Reaktionswärme gehalten wird (ORLOW, *C.* 1908 II, 1499). Studien über die Umwandlung des Methylalkohols in Formaldehyd in Gegenwart verschiedener Katalysatoren, Ermittlung der günstigsten Bedingungen: ORLOW, *C.* 1908 I, 114, 1155; II, 1499. Bildung von Formaldehyd durch unvollständige Verbrennung von Methylalkohol (oder Methan, Äthylen, Dimethyläther) in Gegenwart von Wasserdampf: WALTER, D. R. P. 168291; *C.* 1906 I, 1199. — Durch Einw. von Luft auf Methylalkohol in Gegenwart einer wäßrigen kolloidalen Platinlösung (GLAESSNER, *C.* 1902 II, 731). Durch elektrolytische Oxydation von Methylalkohol (ELBS, BRUNNER, *Z. El. Ch.* 6, 606). Bei der Elektrolyse einer wäßr. Lösung von Natriumacetat in Gegenwart von Natriumperchlorat durch Oxydation des zunächst entstehenden Methylalkohols (MOEST, D. R. P. 138442; *C.* 1903 I, 370). Aus Methylalkohol unter dem Einfluß der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Sauerstoff (COMANDUCCI, *C.* 1909 I, 1530). Durch Oxydation von 50%igem wäßr. Methylalkohol mit Ozon (HARRIES, *B.* 36, 1936). Aus Methylalkohol durch Oxydation mit Mangansalzen in saurer Lösung (LANG, D. R. P. 166357; *C.* 1906 I, 1065) oder mit schwefelsaurer Ammoniumpersulfatlösung (DITZ, *J. pr.* [2] 78, 359). Auch feuchtes Chlor im diffusen Licht oxydiert Methylalkohol zu Formaldehyd; der primär entstehende Chlormethylalkohol $ClCH_2 \cdot OH$ geht durch Abspaltung von Wasser bezw. HCl in Dichlordimethyläther bezw. Formaldehyd über (BROCHET, *C. r.* 121, 130, 1156). — Aus Methylalkohol durch Selbstoxydation: beim Durchleiten durch ein glühendes eisernes Rohr (IPATJEW, *B.* 34, 598); beim Überleiten über fein verteiltes Kupfer bei 200° (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* 136, 922); durch Überleiten bei 440° über bei Rotglut ausgeglühte Bäckerkohle (braise de boulanger), neben Wasserstoff und Methan (LEMOINE, *C. r.* 146, 1362; *Bl.* [4] 3, 937).

Formaldehyd entsteht bei der Verbrennung von Methan, Äthylen, Acetylen und anderen Kohlenwasserstoffen als intermediäres Verbrennungsprodukt (BONE, WHEELER, *Soc.* 83,

1074; 85, 1637; BONE, ANDREW, *Soc.* 87, 1232); zur Theorie solcher unvollständiger Verbrennungen vgl. ARMSTRONG, *C.* 1905 II, 1074. Entsteht neben ungesättigten Kohlenwasserstoffen bei der gemäßigten Verbrennung von Isopentan, n-Hexan, Isobutylalkohol über glühendem Platin (v. STEPSKI, *M.* 23, 788, 796, 801). Beim Überleiten verschiedener acyclischer Verbindungen mit Luft über erhitztes Kupferoxyd (MULLIKEN, BROWN, FRENCH, *Am.* 25, 111). Aus Methan oder methanhaltigen Gasgemischen durch Oxydation mit Luft über Kupfer (GLOCK, D. R. P. 109014; *C.* 1900 II, 304), in Gegenwart von Wasserdampf (WALTER, D. R. P. 168291; *C.* 1906 I, 1199), oder über Borke und ähnlichen Rindenstoffen als Katalysator bei 30—50° (Sauerstoff- und Stickstoffindustrie HANSMANN & Co., D. R. P. 214155; *C.* 1909 II, 1510). Neben Ameisensäure bei der Einw. von Ozon auf Methan oder Leuchtgas oder bei der Einw. des elektrischen Stromes auf ein Gemenge von Methan und Sauerstoff (MAQUENNE, *Bl.* [2] 37, 298; vgl. OTTO, *A. ch.* [7] 13, 109). Aus überschüssigem Äthylen und Sauerstoff bei 400° (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* [2] 31, 482); besser durch partielle Verbrennung von Äthylen in Gegenwart von Wasserdampf (WALTER, D. R. P. 168291; *C.* 1906 I, 1199). Aus Äthylen und Ozon (LEGLER, *B.* 18, 3351; DRUGMAN, *Soc.* 89, 943). Bei der unvollständigen Verbrennung von Diäthyläther, z. B. über Platin (LEGLER, *A.* 217, 382; *B.* 18, 3343), besser über Kupferdrahtnetz (ORLOW, *C.* 1908 II, 1500) oder bei der Oxydation mit heißem Kupferoxyd (ATKINSON, DURAND, vgl. *Z. Ang.* 20, 79). Bei der unvollständigen Verbrennung von Äthylnitrat (PRATESI, *G.* 14, 221). Beim Durchleiten von Trimethylen mit Luft durch ein glühendes Rohr (WOLKOW, MENSCHUTKIN, *B.* 31, 3067).

Neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Oxydation des Glycerins und Glykols in schwefelsaurer Lösung an einer Bleianode (LÖB, *Bio. Z.* 17, 343). Neben anderen Produkten bei der Oxydation des Glycerins mit PbO_2 in schwefelsaurer Lösung (L.). Bei der Elektrolyse der konz. Lösung von glykolsaurem, auch von glycerinsaurem Alkali (v. MILLER, HOFER, *B.* 27, 467). — Aus Methylamin in wäßr. Lösung durch Sauerstoff bei Gegenwart von Kupferpulver (W. TRAUBE, SCHÖNEWALD, *B.* 39, 183). Aus Allylamin mit Ozon in salzsaurer Lösung, neben Aminoacetaldehyd und H_2O_2 (HARRIES, REICHARD, *B.* 37, 613). — Aus asymm. Diphenyläthylen beim Stehen durch Selbstoxydation (KLAGES, HEILMANN, *B.* 37, 1449). — Neben anderen Produkten bei der Oxydation des Methylanilins mit Sulfomonopersäure (BAMBERGER, VUK, *B.* 35, 708).

Durch Reduktionsprozesse: Aus Ameisensäure durch Überleiten des Dampfes mit Wasserstoff über erhitzte Metalle (Bad. Anilin- u. Soda-Fabr., D. R. P. 185932; *C.* 1907 II, 655). Durch Reduktion von Ameisensäure in wäßr. Lösung mit Magnesium (FENTON, *Soc.* 91, 687). Durch Überleiten von Ameisensäure über wasserfreie Thorerde bei 250—300°, neben anderen Produkten (SENDERENS, *C. r.* 148, 929; *Bl.* [4] 5, 484). Calciumformiat gibt beim Glühen neben viel Methylalkohol (LIEBEN, PATERNÒ, *A.* 167, 293; FRIEDEL, SILVA, *J.* 1873, 526) etwas Formaldehyd (MULDER, *Z.* 1868, 265; *A.* 159, 366; LINNEMANN, *A.* 157, 119; LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 107). Beim Erhitzen von ameisensaurem Zinn auf ca. 180°, neben anderen Produkten (GOLDSCHMIDT, D. R. P. 183856; *C.* 1907 I, 1648). — Durch Reduktion von Kohlendioxyd in wäßr. Lösung mit Magnesium (FENTON, *Soc.* 91, 687) oder mit Palladiumwasserstoff (BACH, *C. r.* 126, 479). Aus Kohlenoxyd und Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumschwamm (K. JAHN, *B.* 22, 989). Entsteht in Gegenwart von Platinschwamm aus $CO + H_2$, $CO + H_2O$ und $CO_2 + H_2$ bei höheren Temperaturen (CHAPMAN, HOLT, *Soc.* 87, 917). Aus gleichen Volumen Kohlendioxyd und Wasserstoff durch Einw. der Elektrizität im Induktionsrohr (BRODIE, *A.* 174, 284; *J.* 1874, 502). Aus gleichen Volumen von Kohlenoxyd und Wasserstoff durch Einw. der dunklen elektrischen Entladung (DE HEMPTINNE, *C.* 1897 II, 1045; LOSANITSCH, JOVITSCHITSCH, *B.* 30, 136; LÖB, *Z. El. Ch.* 11, 749; 12, 295; vgl. auch SOLVAY, SLOSSE, *C.* 1898 II, 421); daher auch in geringer Menge aus feuchtem Kohlendioxyd und feuchtem Kohlenoxyd (LÖB). Die von BACH (*C. r.* 116, 1145, 1389; *C.* 1898 II, 42) angegebene photokatalytische Reduktion von CO_2 zu CH_2O in Gegenwart von Uranylsalzen bezw. Dimethylanilin hat sich nicht bestätigt (vgl. dazu EULER, *B.* 37, 3414, 3416; *H.* 59, 122; B., *B.* 39, 1672; USHER, PRIESTLEY, *C.* 1906 I, 1441; II, 1851), ebensowenig (entgegen USHER, PRIESTLEY, *C.* 1906 II, 1851) die Photoreduktion von CO_2 durch Chlorophyll außerhalb der lebenden Zelle (vgl. EWART, *C.* 1908 I, 869; MAMELI, POLLACCI, *R. A. L.* [5] 17 I, 739; EULER, *H.* 59, 123). Formaldehyd entsteht bei der Zuckergärung durch Hefepreßsaft, vielleicht durch Reduktion von CO_2 (LEBEDEW, *C.* 1908 II, 339).

Durch Verseifungs-, Spaltungs- und Abbau-Reaktionen: Man übergießt 1 Vol. Methylal unter Abkühlen mit 2 Vol. Vitriolöl und gibt zu dem Gemische allmählich 2 Vol. Wasser (WOHL, *B.* 19, 1841). Aus Hexamethylentetramin beim Erwärmen mit Wasser oberhalb 50° (WOHL, *B.* 19, 1842) oder mit Säuren (ISCHIDZU, INOUYE, *C.* 1906 I, 1087). Aus Methylenbromid und Wasser mit oder ohne Zusatz von Bleioxyd bei 150° (KLÖSS, *M.* 24, 783). Durch Zers. des Äthylenozonides mit kaltem Wasser, neben Ameisensäure und aktivem Sauerstoff (HARRIES, KÖTSCHAU, *B.* 42, 3310). Aus Pentajodaceton durch NaOH (PERATONER, LEONARDI, *G.* 28 II, 303). In geringer Menge neben einer Pentose durch

Einw. alkalischer Agenzien (Bleihydroxyd, n/10-Natronlauge) auf Traubenzucker (Löb, *Bio. Z.* **20**, 516; L., Pulvermacher, *Bio. Z.* **23**, 10). Auch bei der Elektrolyse des Traubenzuckers in schwefelsaurer Lösung entsteht neben anderen Produkten Formaldehyd (Löb, *Bio. Z.* **17**, 132; **22**, 103). Aus Chlormethylacetat $CH_3\cdot CO_2\cdot CH_2Cl$ mit Wasser bei 100° im geschlossenen Rohr (Michael, *Am.* **1**, 419). Man behandelt Glykokoll unter Kühlung mit äquimolekularen Mengen NaOCl in Wasser und zersetzt die gebildete Lösung des Natriumsalzes von N-Chlor-glykokoll durch Erwärmen (Langheld, *B.* **42**, 2367). Neben Methylhydrazin durch Spaltung von Azomethan mit HCl (Thiele, *B.* **42**, 2580). Bei Einw. von Methyljodid auf Dimethylanilinoxyd, neben anderen Produkten (Bamberger, Tschirner, *B.* **32**, 1899). Beim Diazotieren von o-Aminodimethylanilin, neben Monomethylanilin, Stickstoff und Farbstoffen (B., T., *B.* **32**, 1906).

Pyrogenene Entstehung aus Verbindungen mit höherer Kohlenstoffzahl: Beim Überleiten von Äthylalkohol über fein pulverisierte, gereinigte Tierkohle bei etwa 350—400°, neben Äthylen und Methan (Senderens, *C. r.* **144**, 382). Neben anderen Produkten beim Überleiten von Glykol, Propylenglykol oder Glycerin über eine glühende Platinspirale (Trillat, *Bl.* [3] **29**, 42). Bei der Caramelisierung des Zuckers; die gebildete Menge (Spuren bei 125°) steigt mit der Temp. (Trillat, *C.* **1906** I, 978; *C. r.* **142**, 454; *Bl.* [3] **35**, 681); Nichtbildung von Formaldehyd beim einfachen Kochen wäßr. Saccharoselösungen (entgegen A. A. Ramsay, *Chem. N.* **98**, 288): La Wall, *C.* **1909** II, 1736. Bei der Destillation von Chloressigsäure durch ein rotglühendes Rohr (Grassi, Cristaldi, *G.* **27** II, 502). Beim Erhitzen von Oxymethylphtalimid (Sachs, *B.* **31**, 1227, 1231).

Darstellung. Die Darstellung von Formaldehyd im großen erfolgt fast ausschließlich durch Kontaktoxydation von Methylalkohol (s. S. 558 unter Bildung). Als Katalysator findet neben Kupfer besonders Silberdrahtnetz Verwendung. Früher wurde der Apparat von Trillat (D. R. P. 55176; *Frdl.* II, 553; *C. r.* **119**, 563) viel benutzt. Eine andere Anordnung beschrieben Klar, Schulze (D. R. P. 106495; *C.* **1900** I, 1082). Genaueres über die technische Darst. des Formaldehyds s. z. B. bei L. Wöhler in R. O. Herzog, Chem. Technologie der organischen Verbindungen [Heidelberg 1912], S. 556.

Bei der technischen Darst. wird der gebildete Formaldehyddampf in Wasser aufgefangen. In den Handel kommt der Formaldehyd entweder in wäßr. (methylalkoholhaltiger) Lösung (s. u.) oder in Form seiner festen Polymeren (s. S. 566).

Gasförmigen Formaldehyd entwickeln polymere Formaldehyde in Gegenwart von Wasser (Bayer & Co., D. R. P. 177053, 181509; *C.* **1906** II, 1789; **1907** I, 1164) oder wäßr. Formaldehydlösungen (B. & Co., D. R. P. 212843; *C.* **1909** II, 1094) mit alkal. reagierenden Superoxyden oder Persäure-Salzen; ebenso wirkt Chlorkalk (Cartheret, *C. r.* **146**, 819). Auch durch Depolymerisation in der Wärme (Hofmann, *B.* **2**, 156; vgl. auch Cambier, Brochet, *C. r.* **119**, 607), z. B. beim Durchstreichen heißer indifferenter Gase (N_2, CO_2), wird aus den Polymeren Formaldehydgas erhalten (Brochet, *C. r.* **122**, 201). Über Entwicklung von Formaldehyd-Dämpfen s. ferner unter Verwendung S. 568. — Darst. von flüssigem bezw. festem Formaldehyd durch Erhitzen von Paraformaldehyd und Kondensation des gasförmigen Destillates mit flüssiger Luft: Kekulé, *B.* **25**, 2435; Harries, *B.* **34**, 635. — Darst. reiner wäßriger Formaldehyd-Lösungen durch Destillieren von Polyoxymethylen im Stickstoffstrom bei 170—190° und Auffangen der Dämpfe in eiskaltem Wasser: Auerbach, *C.* **1905** II, 1081.

Eigenschaften.

Bei gewöhnlicher Temp. ist Formaldehyd gasförmig. Kp: —21° (Kekulé, *B.* **25**, 2435). Spezifisches Gewicht des flüssigen Formaldehyds: D^{-20}: 0,8153; D^{-80}: 0,9172 (K.). Verflüssigter Formaldehyd geht bereits bei —20° rasch, bei höherer Temp. (im verschlossenen Rohr) explosionsartig in ein festes Polymeres über (K.). Bei der Temp. der flüssigen Luft erstarrt Formaldehyd zu einer weißen Krystallmasse. F: ca. —92°. Erstarrter Formaldehyd ist in stark gekühltem absol. Äther leicht löslich (Harries, *B.* **34**, 635).

Wasser löst Formaldehyd sehr reichlich (unter Umständen bis zu 55%) (Auerbach, *Arbeiten aus dem Kais. Gesundheitsamte* **22**, 578). Derartige Lösungen sind handelsüblich [„Formalin", „Formol" usw.]; die technische Lösung enthält bis zu ca. 40 g Aldehyd in 100 ccm [meist 34—38% (Mai, *C.* **1905** II, 273)], daneben 8—20% Methylalkohol (Duyk, *C.* **1901** II, 1370; Gnehm, Kaufler, *Z. Ang.* **17**, 673; **18**, 93; H. Bamberger, *Z. Ang.* **17**, 1246; Stritar, *Fr.* **43**, 401; Blank, Finkenbeiner, *B.* **39**, 1326). Die offizinelle Lösung („Formaldehyd solutus") enthält 35% Formaldehyd, neben wechselnden Mengen von Methylalkohol und besitzt das spezifische Gewicht 1,079—1,081. — Die wäßrige Lösung des Formaldehyds riecht stechend. Sie mischt sich mit Alkohol in jedem Verhältnis, nicht mit Äther.

Spezifisches Gewicht (D^{18}_{4}) reiner wäßriger Formaldehydlösungen (AUERBACH):

g CH_2O in 100 ccm	g CH_2O in 100 g	D^{18}_{4}	g CH_2O in 100 ccm	g CH_2O in 100 g	D^{18}_{4}
2,24	2,23	1,0054	25,44	23,73	1,0719
4,66	4,60	1,0126	30,17	27,80	1,0853
11,08	10,74	1,0311	37,72	34,11	1,1057
14,15	13,59	1,0410	41.87	37,53	1,1158
19,89	18,82	1,0568			

In wäßr. Formaldehyd-Lösungen herrscht, wie aus den Gefrierpunkts-Bestimmungen (vgl. TOLLENS, MAYER, *B.* 21, 1571, 3503; KRAUT, ESCHWEILER, GROSSMANN, *A.* 258, 103; AUERBACH, *C.* 1905 II, 1081), sowie aus thermischen Untersuchungen (DELÉPINE, *C. r.* 124, 816, 1454, 1528; *Bl.* [3] 17, 849; *A. ch.* [7] 15, 554) hervorgeht, ein Gleichgewichtszustand zwischen einfachem und polymerisiertem Formaldehyd, sowie auch Hydratationsprodukten von einfachem und von polymolekularem Aldehyd, derart, daß mit steigender Konzentration der Gehalt an polymerem Formaldehyd zunimmt. Das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Molekülarten ist nicht von der Art der Herstellung der Lösung, sondern nur von ihrer Konzentration und Temperatur abhängig. Mit steigender Temperatur verschiebt es sich etwas zugunsten der einfachen Moleküle. Über den Partialdruck des Formaldehyds in wäßr. Lösung vgl. AUERBACH, *C.* 1905 II, 1082. Der Siedepunkt rein wäßriger Formaldehyd-Lösungen beliebiger Konzentration liegt bei 99—100°. Bei der Destillation wäßr. Formaldehyd-Lösungen von beliebiger Konzentration ist das Destillat stets ärmer, der Rückstand stets reicher an Formaldehyd als die ursprüngliche Lösung (vgl. AUERBACH).

Aus einer (durch Eindampfen oder durch freiwillige Verdunstung) genügend konzentrierten Lösung scheidet sich eine amorphe weiße Masse [Paraformaldehyd ($(CH_2O)n + xH_2O$ (s. S. 566)] ab (HOFMANN, *B.* 2, 152). — Durch Zusatz von konz. Schwefelsäure werden aus der wäßr. Lösung die krystallinischen Polyoxymethylene (s. S. 567 und 568) erzeugt. — Einfluß von Licht und Wärme bei Aufbewahrung wäßr. Formaldehydlösungen (Polymerisation und Oxydation): DE WAAL, *C.* 1907 II, 1735. — Aussalzen des Formaldehyds aus wäßr. Lösung als Flüssigkeit [Polymerisation (?)] durch Pottasche: RAIKOW, *Ch. Z.* 26, 135.

Beim Einleiten von Formaldehyd in Chloroform (besonders im Sonnenlicht) entsteht nach KÖRBER (*C.* 1904 II, 586) ein dimerer Formaldehyd (F: ca. 130°; leicht löslich in warmem Wasser). Über den Zustand des Formaldehyds in Chloroform vgl. auch HERZ, LEWY, *C.* 1906 I, 1728. — Kryoskopisches Verhalten des Formaldehyds in absol. Schwefelsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* 61, 292. — Verteilung des Formaldehyds zwischen Wasser und Chloroform, zwischen Wasser und Amylalkohol: HE., L. — Oberflächenspannung in wäßr. Lösung: TRAUBE, *B.* 42, 2186. — Thermochemische Untersuchungen über Formaldehyd und seine Polymeren: DELÉPINE, *C. r.* 124, 816, 1454, 1528; *Bl.* [3] 17, 849; *A. ch.* [7] 15, 530. — Magnetisierungskoeffizient: MESLIN, *C. r.* 140, 237.

Formaldehyd hat schwachen Säurecharakter (H. und A. EULER, *B.* 38, 2551; AUERBACH, *B.* 38, 2833). Dissoziationskonstante 1,4 × 10^{-14} bei 0° (H. und A. EULER, *B.* 39, 38). Auch gegenüber Salzsäure besitzt der Formaldehyd schwaches Salzbildungsvermögen (H. und A. EULER, *B.* 38, 2553 Anm.).

Chemisches Verhalten.

(Siehe auch oben unter Eigenschaften und S. 566—568 unter den Polymeren des Formaldehyds.)

Zersetzung durch Wärme und Elektrizität. Zersetzt sich zwischen 400° und 1100° in $CO + H_2$ (BONE, SMITH, *Soc.* 87, 910). — Wird bei 150° durch stille elektrische Entladung teilweise in CO und H_2 zerlegt (RUSS, *Z. El. Ch.* 12, 412). Formaldehyddampf mit Wasserdampf gemischt zerfällt unter dem Einfluß der stillen elektrischen Entladung in $CO + H_2$; in kleinerem Betrage treten CO_2 und CH_4 auf (LÖB, *Z. El. Ch.* 11, 751). S. auch S. 564, Z. 16—17 v. o.

Oxydation. Formaldehyd wird in wäßr. (30%iger) Lösung bei Zusatz von Platinschwamm durch Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zu CO_2 oxydiert; ohne Katalysator wirkt auch in Gegenwart von Alkali Sauerstoff nicht ein. Beim Erhitzen von Formaldehydlösung mit Luft auf 100° wird kein Sauerstoff verbraucht (DELÉPINE, *Bl.* [3] 17, 938; vgl. EULER, *B.* 37, 3417). — Unter dem Einfluß der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Sauerstoff wird Ameisensäure erhalten (COMANDUCCI, *C.* 1909 I, 1530). — Bei der elektrolytischen Oxydation in verdünnter Schwefelsäure entstehen Ameisensäure, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd (LAW, *Soc.* 87, 199). — Durch Einw. von Bariumsuperoxyd wird Bariumformiat gebildet. Auch bei der Einw. von Wasserstoffsuperoxyd entsteht, während zugleich Wasserstoff entwickelt wird, Ameisensäure, die durch weitere Einw. des Superoxyds zu Kohlendioxyd oxydiert werden kann. Vgl.: BLANK, FINKENBEINER, *B.* 31, 2979; HARDEN, *Proceedings Chem. Soc.* 15, 158; KASTLE, LOEVENHART, *Am. Soc.* 21, 262; GEISOW,

B. 37, 517; LYFORD, Am. Soc. 29, 1227. Über den Einfluß von Katalysatoren auf die Oxydation durch Wasserstoffsuperoxyd s. LOEVENHART, KASTLE, Am. 29, 424. Oxydation durch H_2O_2 s. auch S. 572. — Starke Salpetersäure oxydiert Formaldehyd zu CO_2 (VANINO, SEEMANN, B. 32, 1392; P. C. H. 45, 733). — Durch NaOBr wird Ameisensäure gebildet (DEHN, Am. Soc. 31, 1229). — Einw. von $FeCl_3$ auf die wäßr. Lösung im Licht: BENRATH, J. pr. [2] 72, 222; DE WAAL, C. 1907 II, 1735. — Beim Hinzufügen von starker Formaldehydlösung zu gepulvertem $KMnO_4$ erfolgt mit explosionsartiger Heftigkeit Oxydation bis zu CO_2, während gleichzeitig Formaldehydgas entbunden wird; ist das Permanganat mit Sand gemischt, so werden unter gewissen Bedingungen 75% des Formaldehyds gasförmig in Freiheit gesetzt (FRANKFORTER, WEST, Am. Soc. 28, 1234). — Durch Extrakte tierischer Organe wird Formaldehyd zu CO_2 oxydiert (CERVELLO, PITINI, G. 37 I, 578).

Der Formaldehyd ist ein starkes Reduktionsmittel, das besonders bei Gegenwart von Alkalien die Edelmetalle, aber auch Quecksilber und Wismut aus ihren Lösungen abscheidet. Gold wird aus stark saurer, Eisen aus neutraler Lösung in krystallinischem Zustande gefällt (AWERKIJEW, Ж. 34, 828; C. 1903 I, 562; Z. a. Ch. 35, 329). Über Benutzung von Formaldehyd zur Herstellung kolloidaler Goldlösungen s. ZSIGMONDY, A. 301, 30; vgl. auch Ph. Ch. 56, 65. Die Fällung des Silbers aus seinen Salzen ist nur bei Anwesenheit überschüssiger Natronlauge vollständig; sind das Alkali und der Aldehyd in starkem Überschuß vorhanden, so leitet das Silberoxyd [ähnlich wie Cu_2O in Gegenwart von NaOH; s. unten] katalytisch Entwicklung von Wasserstoff ein: $CH_2O + NaOH = HCO_2Na + H_2$ (VANINO, B. 36, 3304). Auch Bleioxyd wird durch Formaldehyd teilweise zu metallischem Blei reduziert (LOEW, B. 21, 272). — Reduktionspotential des Formaldehyds: BAUR, B. 34, 3733.

Über Verwandlung von Formaldehyd in Ameisensäure und Methylalkohol s. S. 563 bei Einw. von Alkalien.

Reduktion. Formaldehyd liefert beim Überleiten über reduziertes Nickel in Gegenwart von Wasserstoff bei 90° Methylalkohol in glatter Reaktion (SABATIER, SENDERENS, C. r. 137, 302).

Einwirkung von Ammoniak, Hydrazin, Hydroxylamin. Formaldehyd verbindet sich leicht, schon mit verdünntem Ammoniak, zu Hexamethylentetramin (S. 583; vgl. auch S. 572 unter Analytisches). Leitet man in 40%ige wäßr. Formaldehydlösung unter Kühlung NH_3, so scheidet sich ein fast farbloses Öl (Tris-oxymethyl-amin ?) aus, das ammoniakalisch riecht, $D^{11,5}$ = 1,025 zeigt, in Wasser und Alkohol leicht, in Äther nicht löslich ist und sich leicht in Hexamethylentetramin verwandelt (HENRY, C. 1903 I, 439). Einw. von NH_3 auf Formaldehydlösung bei —20°: CAMBIER, BROCHET, Bl. [3] 13, 392. Über Zwischenprodukte der Reaktion mit Ammoniak vgl. auch DUDEN, SCHARFF, B. 28, 938. — Durch Erhitzen mit 40%iger Formaldehydlösung lassen sich Ammoniak und Ammoniumsalze (unter gleichzeitiger Bildung von CO_2) methylieren, desgleichen auch Amine (PLÖCHL, B. 21, 2117; ESCHWEILER, B. 38, 880); aus Chlorammonium und Formaldehydlösung kann man je nach den Bedingungen Monomethylamin (BROCHET, CAMBIER, Bl. [3] 13, 533; vgl. TRILLAT, Bl. [3] 13, 690) oder Trimethylamin darstellen (BROCHET, CAMBIER, C. r. 120, 557; Bl. [3] 13, 536; KOEPPEN, B. 38, 882). — Wäßrige Formaldehydlösung liefert mit Hydrazinhydrat je nach den Bedingungen polymeres Formalazin (PULVERMACHER, B. 26, 2360; vgl. CURTIUS, ZINKEISEN, J. pr. [2] 58, 312) bezw. Formalhydrazin (STOLLÉ, B. 40, 1505). Beim Erwärmen mit Hydrazinsulfatlösung wird der Aldehyd zu CO_2 oxydiert (CURTIUS, DARAPSKY, MÜLLER, B. 39, 3413). — Formaldehyd und Hydroxylamin in wäßr. Lösung lassen Formaldoxim (bezw. ein Polymeres) entstehen (SCHOLL, B. 24, 573; BROCHET, CAMBIER, C. r. 120, 449; Bl. [3] 13, 401; DUNSTAN, BOSSI, Soc. 73, 353). In Gegenwart von konz. Chlorwasserstoffsäure wird Hydroxylamin durch Formaldehyd zum Teil zu NH_3 unter Bildung von etwas $CH_3 \cdot NH_2$ reduziert (LAPWORTH, Soc. 91, 1135).

Einwirkung anorganischer Schwefelverbindungen. Mit Natriumdisulfit entsteht formaldehydschwefligsaures Natrium (S. 578) (KRAUT, GROSSMANN, ESCHWEILER, A. 258, 105) der Formel $HO \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_2Na$ (GLIMM, Inaugural-Dissertation [Freiburg i. Br. 1902]; vgl. KNOEVENAGEL, LANGE, B. 37, 4060; REINKING, DEHNEL, LABHARDT, B. 38, 1069). — Mit Disulfit und NH_3 werden je nach den Bedingungen das Salz der aminomethylschwefligen Säure $H_2N \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_2H$ (R., D., L., B. 38, 1077) bezw. die Salze $HN(CH_2 \cdot O \cdot SO_2Na)_2$ oder $N(CH_2 \cdot O \cdot SO_2Na)_3$ (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 216072, 216073; C. 1909 II, 1908) gebildet. — Formaldehyd vereinigt sich mit Hydrosulfiten zu Verbindungen, die in der Kälte nicht reduzierend wirken, aber in der Wärme Hydrosulfit regenerieren (Höchster Farbw., D. R. P. 165280; C. 1905 II, 1752). Näheres über die Einwirkungsprodukte von Natriumhydrosulfit sowie von Disulfit bezw. schwefliger Säure in Gegenwart von Zinkstaub s. S. 577—578 unter Formaldehyd-sulfoxylsäure und Formaldehyd-hydrosulfiten. — Formaldehyd vereinigt sich mit Thioschwefelsäure zu der in Form eines Salzes isolierten Formaldehydthioschwefelsäure, $HO \cdot CH_2 \cdot S_2O_3Na$ (O. SCHMIDT, B. 39, 2413; 40, 865, 1483), die leicht in Trithioformaldehyd übergeht (VANINO, B. 35, 3251). — Durch Sättigen von neutraler Formaldehyd-Lösung mit Schwefelwasserstoff (vgl. auch RENARD, A. ch. [5] 17, 307) entstehen mercaptan-artige

Produkte, unter denen $CH_2(SH)_2$, $S(CH_2\cdot SH)_2$ und $CH_2(S\cdot CH_2\cdot SH)_2$ nachgewiesen wurden; sie werden durch konz. Salzsäure in Trithioformaldehyd [Syst. No. 2952] (HOFMANN, *A.* **145**, 360) umgewandelt (BAUMANN, *B.* **23**, 60, 1869). — Durch Einw. auf $NH_4\cdot SH$ in wäßr. Lösung entsteht „Pentamethylendiamindisulfin" $CH_2<\begin{smallmatrix}S-CH_2\\S-CH_2\end{smallmatrix}>N\cdot CH_2\cdot N:CH_2$ [Syst. No. 4397] (DELÉPINE, *A. ch.* [7] **15**, 570; *Ch. Z.* **32**, 1204; vgl. TODTENHAUPT, *Ch. Z.* **32**, 1045). Formaldehyd gibt mit Schwefelnatrium in wäßr. Lösung eine schwefelhaltige Verbindung vom Schmelzpunkt 229°, die bei höherer Temperatur, namentlich in Gegenwart von Alkalien, Schwefelalkali regeneriert (CASSELLA & Co., D. R. P. 164506; *C.* **1905** II, 1749).

Einwirkung von Halogenwasserstoff und Phosphorhalogenid. Durch Einw. von gasförmigem HCl auf käufliche, methylalkoholhaltige Formaldehydlösung entsteht vorwiegend Chlordimethyläther $CH_3\cdot O\cdot CH_2Cl$, in geringerer Menge entstehen Dichlordimethyläther $O(CH_2Cl)_2$, Dichlormethylal $CH_2(O\cdot CH_2Cl)_2$ (?) und „Dichlortetraoxymethylen" $O(CH_2\cdot O\cdot CH_2Cl)_2$ (S. 581); bei Anwendung von reinem Formaldehyd entstehen nur die drei letztgenannten Produkte (LITTERSCHEID, *A.* **316**, 171; L., THIMME, *A.* **334**, 8, 31; vgl. jedoch DESCUDÉ, *Bl.* [3] **35**, 962; HENRY, *C.* **1906** II, 227; *R.* **26**, 73). Durch Einw. von HCl-Gas auf gasförmigen Formaldehyd entstehen hauptsächlich Dichlordimethyläther und „Dichlortetraoxymethylen" neben anderen Produkten (L.). Beim Eintragen von PCl_3 in 40%ige Formaldehyd-Lösung entstehen Molekular-Verbindungen $xCH_2O+yHCl$ (DESCUDÉ, *C. r.* **138**, 1111; *Bl.* [3] **31**, 790). Über Einw. von HCl und PCl_3 auf polymeren Formaldehyd s. S. 567. — Durch Einw. von HBr bei 0° auf etwa 40%ige reine wäßrige Formaldehydlösung entsteht in der Hauptsache Dibromdimethyläther (LITTERSCHEID, *A.* **316**, 189); nach HENRY (*Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, Classe des Sciences* [3] **26**, 615; *R.* **23**, 16) bildet sich in einer Kältemischung aus käuflicher Formaldehydlösung und HBr Methylenoxyd-hydrobromid $CH_2:O(Br)H$.

Einwirkung von alkalischen Agenzien. Durch alkalische Agenzien erleidet Formaldehyd zweierlei Veränderung: a) gleichzeitige Oxydation zu Ameisensäure und Reduktion zu Methylalkohol (Beispiel der „CANNIZZAROschen Reaktion") [$2CH_2O+KOH = HCO\cdot OK+CH_3\cdot OH$]; b) Kondensation unter C-Verkettung zu zuckerartigen Produkten [$xCH_2O = C_xH_{2x}O_x$]. In der Regel ist die Ameisensäure-Bildung um so stärker, die Zuckerbildung um so schwächer, je konzentrierter der Formaldehyd und je konzentrierter und stärker die Base ist (LOEW, *B.* **21**, 271; **22**, 471; s. dazu H. und A. EULER, *B.* **39**, 39; LÖB, *Bio. Z.* **12**, 37).

Von mäßig verd. Alkalilauge wird Formaldehyd durch genügend lange Einw. quantitativ schon bei gewöhnlicher Temp. (DELÉPINE, *Bl.* [3] **17**. 939; LIEBEN, *M.* **22**, 302) in Methylalkohol und Ameisensäure (vgl. BUTLEROW, *A.* **120**, 297; TOLLENS, *B.* **15**, 1632; **16**, 919; *L. V. St.* **29**, 379) verwandelt. Bei mehrstündigem Erhitzen mit starker Kalilauge (z. B. 200 ccm 30%iger Kalilauge auf 100 ccm 40%igen Aldehyd) entstehen außerdem Polyoxysäuren, wahrscheinlich vorwiegend Trioxy- und Dioxy-buttersäure (LÖB, *Bio. Z.* **12**, 82, 85). Zur Bildung ameisensaurer Salze aus Formaldehyd in Gegenwart starker Basen s. H. und A. EULER, *B.* **38**, 2556; **39**, 38; vgl. dazu AUERBACH, *B.* **38**, 2833. — Thermochemisches Verhalten der wäßr. Formaldehyd-Lösung bei Einw. von Kalilauge: DELÉPINE, *C. r.* **124**, 1454. — In Gegenwart einer geringen Menge Kupferoxydul erfolgt bei der Einw. von konz. Natronlauge unter mäßiger Selbsterwärmung heftige Wasserstoffentwicklung und Bildung von Ameisensäure (LOEW, *B.* **20**, 145).

Kocht man 1 l 2%ige Formaldehyd-Lösung mit 10 g Calciumcarbonat unter Rückfluß, so wird der Aldehyd während der ersten 8—10 Stunden wenig angegriffen, später schneller. Ist schließlich aller Formaldehyd verschwunden, so erhält man ein Kondensationsprodukt, dessen Hauptbestandteil dl-Arabinoketose $CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$ ist. Kocht man nur, bis etwa die Hälfte des Formaldehyds umgesetzt ist, so läßt sich Glykolaldehyd und Dioxy-aceton nachweisen (H. und A. EULER, *B.* **39**, 45; s. dazu LOEW, *B.* **39**, 1593). Bei der Kondensation der verdünnten wäßrigen Formaldehyd-Lösung mit Kalkmilch in der Kälte bildet sich ein Zuckergemisch, dessen Hauptbestandteil die Formose $C_6H_{12}O_6$ — eine nicht gärungsfähige Ketose mit verzweigter C-Kette (vgl. Syst. No. 146) — ist (LOEW, *J. pr.* [2] **33**, 328; *B.* **22**, 478; *Ch. Z.* **21**, 242; E. FISCHER, *B.* **21**, 989; **23**, 2126); in geringerer Menge entstehen dabei ein Zucker $C_6H_{12}O_6$ mit normaler C-Kette, der mit Phenylhydrazin dl-Fructose-phenylosazon (α-Phenyl-acrosazon) liefert (E. FISCHER, PASSMORE, *B.* **22**, 359), und eine Ketopentose $C_5H_{10}O_5$ (NEUBERG, *B.* **35**, 2632). Über Kondensation mit Kalkmilch bei Temperaturen von 40—80° s. LOEW, *Ch. Z.* **23**, 566. Beim Kochen von Polyoxymethylen mit Kalkwasser oder beim Erhitzen von Formaldehyd-Lösung mit Baryt auf 55—60° erhält man ein „Methylenitan" genanntes Produkt (vgl. Syst. No. 146), das hauptsächlich aus Zersetzungsprodukten primär gebildeter Zucker besteht (BUTLEROW, *A.* **120**, 295; TOLLENS, *B.* **15**, 1632; **16**, 919; LOEW, *J. pr.* [2] **33**, 342; E. FISCHER, *B.* **21**, 991; vgl. auch TRILLAT, *C.* **1906** I, 978). — Über Bildung eines Zuckergemisches, aus dem sich durch Phenylhydrazin u. a. Phenyl-glycerosazon abscheiden läßt, beim Erwärmen von Polyoxy-

methylen mit Natriumsulfit-Lösung s. SEYEWETZ, GIBELLO, *C. r.* 138, 150; *Bl.* [3] 31, 434. — Auch beim Erwärmen von verdünnter Formaldehyd-Lösung mit Blei bilden sich infolge der Entstehung von Bleioxyd Zucker (LOEW, *B.* 21, 272; 22, 471). Bewirkt man die Kondensation durch granuliertes Blei bei ca. 60° in Gegenwart von etwas Magnesia und Magnesiumsulfat, so erhält man ein Zuckergemenge, in dem beträchtliche Mengen einer gärfähigen normalen Hexose (Methose = α-Acrose, s. Syst. No. 145) vorhanden sind (LOEW, *B.* 22, 475; E. FISCHER, *B.* 23, 388, 2127). Kondensation von verdünnter Formaldehyd-Lösung durch Kochen mit granuliertem (vermutlich bleihaltigem) Zinn: LOEW, *J. pr.* [2] 34, 51; *B.* 21, 274; 22, 471; *C.* 1909 II, 266. Durch langes Kochen von konz. Formaldehydlösungen mit Zinkcarbonat erhält man außer zuckerartigen Produkten sowie geringen Mengen Methylalkohol und Ameisensäure auch Polyoxysäuren, Acetol und Butanol-(3)-on-(2), die wahrscheinlich durch Umwandlung der primär gebildeten Zucker entstanden sind (LÖB, *Bio. Z.* 12, 82, 88). Ähnlich wie $ZnCO_3$ wirkt Zinkstaub (LÖB, *Bio. Z.* 12, 466), während bei Anwendung von reduziertem Eisen (LÖB, *Bio. Z.* 12, 470) die Methylalkohol-Ameisensäure-Reaktion (s. o. unter a) stärker in den Vordergrund tritt.

Einwirkung verschiedener anorganischer Stoffe. Wirkung der dunklen elektrischen Entladung auf Formaldehyd in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* 126, 676. — Von P_2O_5 werden Formaldehyddämpfe unter Abscheidung von Kohle zersetzt (HARRIES, *B.* 34, 636); wäßr. Formaldehyd wird ebenfalls unter Kohlebildung zersetzt, unter anderen Bedingungen polymerisiert (VANINO, SEEMANN, *P. C. H.* 45, 735). Von $CaCl_2$ werden Formaldehyddämpfe teils absorbiert, teils polymerisiert (HARRIES, *B.* 34, 636). — Bei der Einw. von Schwefelsäure (vgl. auch VANINO, SEEMANN, *P. C. H.* 45, 733) auf methylalkoholfreie wäßr. Formaldehyd-Lösung entstehen je nach den Bedingungen α- oder β-Polyoxymethylen (s. S. 567—568) (AUERBACH, BARSCHALL, *C.* 1907 II, 1734). Bei der Einw. von Schwefelsäure auf die gewöhnliche (methylalkoholhaltige) Formaldehyd-Lösung entstehen β- und γ-Polyoxymethylen (AUERBACH, BARSCHALL, *C.* 1907 II, 1734; vgl. CAMBIER, BROCHET, *C. r.* 119, 607).

Beispiele für die Einwirkung organischer Stoffe. Formaldehyd liefert mit Nitromethan und wenig $KHCO_3$ den Alkohol $C(NO_2)(CH_2\cdot OH)_3$; mit Nitroäthan + $KHCO_3$ entsteht $CH_3\cdot C(NO_2)(CH_2\cdot OH)_2$ und mit 2-Nitropropan: $(CH_3)_2C(NO_2)\cdot CH_2(OH)$ (HENRY, *Bl.* [3] 13, 1001). Mit Dinitromethankalium entsteht das Kaliumsalz des aci-Dinitroäthylalkohols $KO_2N:C(NO_2)\cdot CH_2\cdot OH$ (DUDEN, PONNDORF, *B.* 38, 2031).

Auf Stoffe [spez. der Zuckergruppe], die mehrere Hydroxyle enthalten, wirkt Formaldehyd im allgemeinen so ein, daß bei den Alkoholen mit einer geraden Anzahl von Hydroxylen alle Paare von benachbarten Hydroxylwasserstoffen unter Bildung von Methylenäthern durch —CH_2— ersetzt werden, bei einer ungeraden Zahl von OH-Gruppen alle bis auf einen (WEBER, TOLLENS, *B.* 30, 2510; *A.* 299, 318). — Auf Aldehyde oder ketonartige Stoffe wirkt Formaldehyd in Gegenwart von Kalk [Baryt] derart ein, daß die Wasserstoffatome, welche an dem der Carbonylgruppe benachbarten C-Atom haften, durch $CH_2\cdot OH$-Gruppen ersetzt werden und ferner (bei Anwesenheit von genügenden Mengen Formaldehyd) die Carbonylgruppe zur Carbinolgruppe reduziert wird (TOLLENS, WIGAND, *A.* 265, 316; TOLLENS, *A.* 276, 82; APEL, T., *A.* 289, 36, 46; KOCH, ZERNER, *M.* 22, 443; VAN MARLE, T., *B.* 36, 1341). So entsteht mit Acetaldehyd Pentaerythrit $(HO\cdot CH_2)_3C\cdot CH_2OH$; über die Zwischenstufen dieser Reaktion vgl. MC LEOD, *Am.* 37, 26, 37. — Einw. auf Monosaccharide: TOLLENS, *B.* 32, 2585; LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* 22, 159; LANDINI, *R. A. L.* [5] 16 I, 52. — Einw. auf Oxycarbonsäuren: HENNEBERG, TOLLENS, *A.* 292, 31; WEBER, TOLLENS, *B.* 30, 2510; *A.* 299, 323, 337; CLOWES, T., *A.* 310, 164; T., *A.* 310, 182; LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* 20, 331; 21, 310. — Mit Malonsäureester und β-Ketonsäureestern (Näheres s. bei Malonsäurediäthylester und Acetessigester) kondensiert sich Formaldehyd leicht unter Verknüpfung mit dem „reaktionsfähigen Methylen" zu Verbindungen, wie Methylenmalonester, Methylen-bis-acetessigester u. dgl.

Mit Säureamiden bilden sich in Gegenwart saurer oder basischer Kondensationsmittel je nach den Bedingungen Diacylmethylendiamine $CH_2(NH\cdot CO\cdot R)_2$ oder N-Methylol-Acylamide $R\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot OH$ (EINHORN, D. R. P. 157355, 158088, 162395; *C.* 1905 I, 57, 573; II, 728; *A.* 343, 209). Kondensation mit Formamid und Acetamid: KALLE & Co., D. R. P. 164610, 164611; *C.* 1905 II, 1751. Mit Succinimid entsteht Methylendisuccinimid (BRESLAUER, PICTET, *B.* 40, 3784). Formaldehyd kondensiert sich unter verschiedenen Bedingungen mit Phthalimid leicht zu Oxymethylphthalimid (SACHS, *B.* 31, 3230); bei 150—160° erzeugt die 40%ige Lösung Methylphthalimid (BR., P.). Reagiert mit Urethan und HCl in der Kälte und in verd. Lösung unter Bildung von Methylendiurethan $CH_2(NH\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5)_2$, in der Wärme dagegen hauptsächlich unter Bildung von Anhydroformaldehydurethan $\overline{CH_2\cdot N(CO\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot N}\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$ (BISCHOFF, REINFELD, *B.* 36, 39; CONRAD, HOCK, *B.* 36, 2206). Liefert bei Einw. von Harnstoff (GOLDSCHMIDT, D. R. P. 97164; *C.* 1898 II, 523) in Gegenwart von Baryt Mono- bezw. Dimethylolharnstoff (EINHORN, HAM-

BURGER, *B.* **41**, 26; *A.* **361**, 131). Verhalten einiger Harnbestandteile (Indican, Kreatin, Kreatinin) gegen Formaldehydlösung: JAFFE, *B.* **35**, 2896.

Durch Einw. von Cyanwasserstoff entsteht Glykolsäurenitril (HENRY, *C. r.* **110**, 759; ULTÉE, *R.* **28**, 249). Festes Cyankalium (13 g) wirkt auf käufliche Formaldehydlösung (40 g) bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur unter Bildung von glykolsaurem Kalium und Hexamethylentetramin ein: $10CH_2O + 4KCN + 2H_2O = (CH_2)_6N_4 + 4CH_2(OH) \cdot CO \cdot OK$ (KOHN, *M.* **20**, 904). Bei Verwendung einer Lösung von Cyancalcium an Stelle von KCN scheidet sich eine kalkhaltige, aber N-freie, sehr labile Verbindung ab, während das Filtrat beim Stehen unter NH_3-Entwicklung glykolsaures Calcium ausfallen läßt (K.). Mit Cyanammonium entsteht das dimolekulare Methylenaminoacetonitril $(CH_2:N \cdot CH_2 \cdot CN)_2$ [Syst. No. 156] (JAY, CURTIUS, *B.* **27**, 59; KLAGES, *J. pr.* [2] **65**, 192; *B.* **36**, 1506).

Aus Formaldehyd und primären Aminen bilden sich zunächst Alkylaminomethanole $R \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH$, die durch festes Kali unter Abspaltung von Wasser in Trialkyl-triamine $\overline{CH_2 \cdot N(R) \cdot CH_2 \cdot N(R) \cdot CH_2 \cdot N(R)}$ übergehen (KOLOTOW, Ж. **17**, 231; *B.* **18** Ref., 611; HENRY, *B.* **26** Ref., 934; **28** Ref., 851, 924; *C. r.* **120**, 837; BROCHET, CAMBIER, *C. r.* **120**, 449; *Bl.* [3] **13**, 392; DUDEN, SCHARFF, *B.* **28**, 936; FRANCHIMONT, VAN ERP, *R.* **15**. 169; EINHORN, PRETTNER, *A.* **334**, 217). Mit Anilin entstehen je nach den Bedingungen Anhydroformaldehydanilin $\overline{CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot N \cdot C_6H_5}$ (TOLLENS, *B.* **17**, 657; WELLINGTON, TOLLENS, *B.* **18**, 3309; KOLOTOW, TRILLAT, *Bl.* [3] **9**, 306), Diphenylmethylendiamin und polymeres Methylenanilin $(C_7H_7N)_x$ (PRATESI, *G.* **14**, 351; *B.* **18** Ref., 71; v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **25**, 2028; EBERHARDT, WALTER, *B.* **27**, 1804). Durch Einw. sekundärer Amine (KOLOTOW, Ж. **17**, 244; *B.* **18** Ref., 613; EHRENBERG, *J. pr.* [2] **36**, 118; HENRY, *B.* **26** Ref., 934; **28** Ref., 852) werden Dialkylaminomethanole $R_2N \cdot CH_2 \cdot OH$ gebildet, die leicht weiter auf 1 Mol. Amin einwirken unter Bildung von Tetraalkyl-methylendiaminen $CH_2(NR_2)_2$ (s. auch v. BRAUN, *B.* **41**, 2145). Methylierende Wirkung des Formaldehyds durch Einw. auf Amine in der Hitze: ESCHWEILER, *B.* **38**, 881. Einw. auf Diamine: ESCHWEILER, D. R. P. 80520; *Frdl.* IV, 30; BISCHOFF, *B.* **31**, 3248. Bei Einw. auf Diacetonalkamin entsteht Trimethyl-tetrahydro-m-oxazin $\underline{CH_2 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH}$ (KOHN, *M.* **25**, 820). Einfluß auf das Verhalten wäßriger Lösungen von Ammoniumsalzen, von Salzen der Amine, sowie des Hydroxylamins, Hydrazins und Phenylhydrazins gegen Indicatoren: H. SCHIFF, *A.* **325**, 348. Bei der Einw. auf Aminosäuren wird die Amino-Gruppe durch den Formaldehyd gebunden, und es tritt infolge der „Trennung von Basen- und Säurefunktion" die saure Reaktion des Carboxyls zutage (SCHIFF, *A.* **319**, 59; s. auch *A.* **319**, 287). Durch Einw. von Formaldehyd bei Gegenwart von Zinkstaub und Salzsäure können Farbstoff-Leukobasen methyliert werden (PRUDHOMME, *Bl.* [3] **23**, 69).

Reaktion mit verschiedenen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von konz. Schwefelsäure: DITZ, *Ch. Z.* **31**, 445, 486; s. auch NASTJUKOW, *C.* **1903** II, 1425; mit ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von H_2SO_4: NASTJUKOW, *C.* **1904** II, 1042. — Aus Phenylhydrazin und viel überschüssiger Formaldehydlösung entsteht nach WELLINGTON, TOLLENS (*B.* **18**, 3300) Anhydroformaldehydphenylhydrazin $C_{22}H_{16}N_4 = CH_2[N(N:CH_2)C_6H_5]_2$ (?). In salzsaurer Lösung erhielt WALKER (*Soc.* **69**, 1280) daneben eine isomere Verbindung, der vielleicht die Konstitution $C_6H_5 \cdot N \cdot N \cdot CH_2 \cdot N \cdot N \cdot C_6H_5$ (mit je einer CH_2-Brücke zwischen den beiden N-Paaren) zukommt; diese wird Hauptprodukt, wenn Phenylhydrazinhydrochlorid und Formaldehyd im Verhältnis 4,5 : 1 Mol. in wäßr. Lösung aufeinander einwirken. Nach GOLDSCHMIDT (*B.* **29**, 1361) entsteht aus überschüssigem Phenylhydrazin und Formaldehyd in stark salzsaurer Lösung auf dem Wasserbade eine Verbindung $C_{16}H_{18}ON_4$ [F: 128°]. Aus 1 Mol. Formaldehyd und 2 Mol. Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung entsteht das Hydrazon $CH_2:N \cdot NH \cdot C_6H_5$, das sich leicht zu $(C_7H_8N_2)_2$ polymerisiert (WALKER). Durch weitere Einw. von Formaldehydlösung auf das Hydrazon oder sein Polymeres entsteht eine Verbindung $C_{16}H_{18}ON_4$ [F: 139—140°] (W.). ILJIN (*B.* **42**, 2886) erhielt aus Phenylhydrazin in Essigsäure und einer wäßr. Suspension von polymerisiertem Formaldehyd auf dem Wasserbade die Verbindung $C_{21}H_{24}N_6$ [$= \overline{CH_2 \cdot N(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot N(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot N(NH \cdot C_6H_5)}$], daneben eine Verbindung $C_{30}H_{32}N_8$. — Über Kondensation mit Verbindungen der Chinolin- und Pyridin-Reihe vgl. z. B.: METHNER, *B.* **27**, 2689; LADENBURG, *A.* **301**, 117; W. KÖNIGS, *B.* **31**, 2364; **32**, 223, 3599; **34**, 4322, 4343; K., BISCHKOPF, *B.* **34**, 4327; K., STOCKHAUSEN, *B.* **34**, 4330; K., HAPPE, *B.* **35**, 1343; **36**, 2904; LIPP, RICHARD, *B.* **37**, 737; K., MENGEL, *B.* **37**, 1326; LIPP, ZIRNGIBL, *B.* **39**, 1045; BESTHORN, IBELE, *B.* **39**, 2329; vgl. auch HOFFMANN, *B.* **38**, 3713.

Einw. auf Ichthyolsulfonsäure und ähnliche Substanzen: HEHNERS, D. R. P. 107233, *C.* **1900** I, 886.

Polymere des Formaldehyds.

Der Formaldehyd besitzt in Lösung eine große Neigung zur Polymerisation. Unter den Polymerisationsprodukten unterscheidet man besonders den Paraformaldehyd, die vier Polyoxymethylene und das α-Trioxymethylen. Der durch Konzentrieren einer wäßrigen Formaldehyd-Lösung erhaltene, ein weißes amorphes Pulver darstellende Paraformaldehyd des Handels — zuweilen fälschlich auch Trioxymethylen genannt — hat keine immer gleichartige Beschaffenheit; er scheint ein durch Erhitzen im Wassergehalt und im Verhalten veränderter Paraformaldehyd zu sein, vielleicht ein Gemenge von Paraformaldehyd und α-Polyoxymethylen (AUERBACH, BARSCHALL, *Arb. aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt* 27, 183 und Priv.-Mitt.). Die verschiedenen Handelssorten unterscheiden sich durch ihre Reaktionsfähigkeit gegenüber Acetylchlorid (DESCUDÉ, *Bl.* [3] 29, 87). Welcher Art das vielfach untersuchte Polyoxymethylen (sog. „Trioxymethylen") in den einzelnen Fällen war, kann häufig nicht mehr festgestellt werden; oft dürfte es ein Gemisch von β- und γ-Polyoxymethylen gewesen sein. Die Angaben, die sich nicht auf ein bestimmtes der vier Polyoxymethylene (α bis δ) beziehen lassen, werden daher S. 566—567 unter dem Stichwort „Polyoxymethylen" vereinigt. Umsetzungen, die mit käuflichem Paraformaldehyd ausgeführt sind, werden ebenfalls bei „Polyoxymethylen" abgehandelt.

Über Polymerisationsprodukte des Formaldehyds s. auch S. 560, 561, 564; ferner SEYEWETZ, GIBELLO, *C. r.* 138, 1226.

Paraformaldehyd $(CH_2O)_n + xH_2O$. Besitzt mindestens die dreifache Molekulargröße des gasförmigen Formaldehyds (F. AUERBACH, BARSCHALL, *C.* 1905 II, 1082). Zeigt nach dem Trocknen einen durch Adsorption bedingten Wassergehalt, welcher nicht konstant wird (vgl. LÖSEKANN, *Ch. Z.* 14, 1408; DELÉPINE, *C. r.* 124, 1526; *A. ch.* [7] 15, 550; AUERBACH, BARSCHALL, *C.* 1907 II, 1734). — *Darst.* Durch Konzentrieren reiner Formaldehydlösung (AUERBACH, BARSCHALL, *C.* 1907 II, 1734). — Amorph (kolloidal). F: etwa 150° bis 160°. 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 20—30 g; die wäßr. Lösung unterscheidet sich nicht von Formaldehydlösung. Unlöslich in Alkohol und Äther (A., B.). Verbrennungswärme: D., *C. r.* 124, 1526; *A. ch.* [7] 15, 552. Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert (A., B.). Ist in wäßr. Lösungen von Ätzkali, Alkalicarbonat, Trinatriumphosphat und Natriumsulfit erheblich löslich (LUMIÈRE, SEYEWETZ, *Bl.* [3] 27, 1212). Geht beim Erhitzen mit verd. wäßr. Kalilauge oder verd. wäßr. Chlorwasserstoffsäure (0,013 Grammol. Alkali oder Säure auf 100 g Wasser) auf 80—85° in Lösung unter Bildung von Formaldehydlösungen, die bis zu 40%ig sein können (REYCHLER, *Bl.* [4] 1, 1189; *C.* 1908 I, 714). Zerfällt beim Verdampfen in monomolekularen Formaldehyd (TOLLENS, *B.* 15, 1632; *L. V. St.* 29, 373; A., B., *C.* 1907 II, 173). Geht bei vorsichtigem Erwärmen in Polyoxymethylen $(CH_2O)_x$ über (LÖSEKANN, *Ch. Z.* 14, 1408).

Polyoxymethylen, Oxymethylen (sogenanntes „Trioxymethylen") [s. weiter oben die Vorbemerkung]. *B.* Bei vorsichtigem Erwärmen von Paraformaldehyd (LÖSEKANN, *Ch. Z.* 14, 1408). Polyoxymethylen entsteht auch bei der Einw. von oxalsaurem Silber oder Silberoxyd auf CH_2I_2; beim Erhitzen von Methylenacetat mit Wasser auf 100° (BUTLEROW, *A.* 111, 242); bei der Elektrolyse von Glykol, Glycerin, Mannit und Glykose in verdünnter Schwefelsäure (RENARD, *A. ch.* [5] 17, 303). Durch Erhitzen von wasserfreiem Calciumglykolat mit 6—8 Tln. Schwefelsäure auf 170—180° (HEINTZ, *A.* 138, 43): $3C_2H_4O_3 = (CH_2O)_3 + 3H_2O + 3CO$. Auch beim Erhitzen der freien Glykolsäure auf 200—240° bildet sich wenig Polyoxymethylen (HEINTZ, *J.* 1861, 444). Beim Behandeln von Chlordimethyläther $CH_3 \cdot O \cdot CH_2Cl$ (FRIEDEL, *J.* 1877, 518) oder Dichlordimethyläther $(CH_2Cl)_2O$ (BUTLEROW, *Z.* 1865, 619) mit Wasser. Beim Erhitzen von ameisensaurem Zinn auf ca. 180° (GOLDSCHMIDT, D. R. P. 183856; *C.* 1907 I, 1648). Durch langsame Oxydation der aromatischen Kohlenwasserstoffe, welche die Seitenkette $—C(CH_3):CH_2$ enthalten, an der Luft (TIFFENEAU, *Bl.* [3] 27, 1066). — *Darst.* Durch Einw. von Schwefelsäure auf Formaldehyd-Lösung (CAMBIER, BROCHET, *C. r.* 119, 607; VANINO, SEEMANN, *P. C. H.* 45, 737; vgl. auch die Artikel α-, β- und γ-Polyoxymethylen, S. 567—568). — Undeutlich krystallinische Masse. Sublimierbar. Entwickelt in der Wärme einen scharfen reizenden Geruch (BUTLEROW, *A.* 111, 247). Löslich in kalter Natronlauge oder Barytwasser. Unlöslich in Alkohol und Äther. Verbrennungswärme: 4095,88 Cal. pro Gramm (DELÉPINE, *C. r.* 124, 1526).

Polyoxymethylen nimmt bei gewöhnlicher Temp. weder für sich, noch in Berührung mit Alkali Sauerstoff auf (TOLLENS, *B.* 16, 919). Wird beim Erwärmen und Schütteln mit alkoh. Kalilösung unter Phosphorescenzerscheinungen zu Ameisensäure oxydiert (RADZISZEWSKI, *B.* 10, 321). Wird durch Silberoxyd unter Spiegelbildung zu Ameisensäure oxydiert (HEINTZ, *A.* 138, 322). Entflammt mit Natriumdioxyd (VANINO, *Fr.* 41, 619). — Trocknes Chlor bewirkt bei gelinder Wärme und im diffusen Licht Entstehung von CO und HCl (BROCHET, *C. r.* 121, 1156; *Bl.* [3] 17, 221; *A. ch.* [7] 10, 313); im Sonnenlicht bildet sich auch $COCl_2$ (TISCHTSCHENKO, Ж. 19, 479). Mit trocknem Brom wird bei gewöhnlicher Temp. ein Gemenge von CO und CO_2 entwickelt (B.); bei 100° im Rohr bilden

sich CO_2, HBr, wenig CO, CH_2Br, $(CH_2Br)_2O$ und Ameisensäure (T.); ferner entsteht $COBr_2$ (?) (B.). Jod erzeugt bei 120—125°: CO, HI, CH_3I und Ameisensäure (T.). Polyoxymethylen absorbiert langsam trocknen Chlorwasserstoff und bildet Dichlordimethyläther $(CH_2Cl)_2O$; ebenso, und zwar viel leichter, erfolgt die Verbindung mit HBr und HI (Tischtschenko, Ж. 19, 464; *B.* 20 Ref., 701; Henry, *Bull. Acad. Roy. de Belgique* [3] 26, 615; *C.* 1900 I, 1122). Bei 180° erzeugt Chlorwasserstoff neben Dichlordimethyläther (Grassi, Maselli, *G.* 28 II, 486) eine Verbindung $C_3H_6O_2Cl_2$ [s. S. 574] (Litterscheid, *A.* 316, 183; L., Thimme, *A.* 334, 44; vgl. Henry, *C.* 1906 II, 227; *R.* 26, 73). Mit konz. wäßr. Chlorwasserstoffsäure im Rohr bei 100° entstehen Methylchlorid und Ameisensäure (Tischtschenko, Ж. 15, 321; *J.* 1883, 949); ebenso wirken konz. Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure. Bei Einw. von 1 Mol. Phosphortrichlorid auf 3 Mol. Polyoxymethylen in Gegenwart von etwas $ZnCl_2$ am Rückflußkühler und Destillation der Reaktionsmasse unter vermindertem Druck wird als Hauptprodukt Dichlordimethyläther, als Nebenprodukt eine Verbindung $C_3H_6O_2Cl_2$ (symm. Dichlormethylal [?], s. S. 582) erhalten (Descudé, *C. r.* 138, 1110; *Bl.* [3] 31, 787; 35, 953; *C.* 1906 II, 226; *Bl.* [3] 35, 958). Reagiert mit Phosphorpentachlorid bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Methylenchlorid; entsprechend wirken PBr_5 (Henry, *C.* 1900 I, 1122) und PI_3 (Butlerow, *A.* 111, 249). Leitet man trocknes Ammoniakgas über erwärmtes Polyoxymethylen, so entsteht Hexamethylentetramin $C_6H_{12}N_4$ [S. 583] (Butlerow, *A.* 115, 322). Gibt beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat im Rohr auf 100° ein polymeres (trimeres ?) Formalhydrazin (Stollé, *B.* 40, 1506). Beim Erhitzen von trocknem Polyoxymethylen mit einer Spur Schwefelsäure im Rohr auf 115° erhielt Pratesi (*G.* 14, 140) α-Trioxymethylen $CH_2{<}{\substack{O—CH_2\\O—CH_2}}{>}O$ (Syst. No. 2952). Auerbach, Barschall (*C.* 1907 II, 1734) konnten α-Trioxymethylen auf diesem Wege nicht wieder erhalten; sie erhielten es aber durch Sublimieren von Polyoxymethylen ohne Kühler im langsamen Stickstoffstrome in mit Eis gekühltes Wasser. Durch Einw. von rauchender Schwefelsäure entsteht Methylensulfat CH_2O_4S (Delépine, *C. r.* 129, 831). Liefert beim Erhitzen mit Magnesiumoxyd und Wasser auf 130—220° Methylalkohol und Ameisensäure (Tollens, *B.* 16, 919). Auch beim Erhitzen von Polyoxymethylen mit Wasser auf 200° bilden sich Ameisensäure und Methylalkohol (Delépine, *Bl.* [3] 15, 998). Bei Einw. von Aluminium- oder Magnesiumalkoholaten entsteht als Hauptprodukt Ameisensäuremethylester (Tischtschenko, *C.* 1906 II, 1309). Über Kondensation mit Kalkmilch usw. zu zuckerartigen Produkten s. S. 563. Einw. der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: Berthelot, *C. r.* 126, 676. Mit Ferrichlorid in Benzol entsteht eine dunkelviolette, im Licht wenig beständige Additionsverbindung (Benrath, *J. pr.* [2] 72, 223).

Liefert bei der Destillation mit Alkohol und etwas Schwefelsäure Methylendiäthyläther $CH_2(O\cdot C_2H_5)_2$ (Pratesi, *G.* 13, 314). Reagiert mit molekularen Mengen der mit Chlorwasserstoff gesättigten Fettalkohole bei mäßiger Wärme unter Bildung von Chlormethylalkyläther $R\cdot O\cdot CH_2Cl$ (Wedekind, *B.* 36, 1383; vgl. D. R. P. 135310; *C.* 1902 II, 1164; s. auch Litterscheid, *A.* 330, 110). Einw. von 95°/₀iger Essigsäure: Grassi, Maselli, *G.* 28 II, 479. Durch Einw. von Säurechloriden $R\cdot COCl$ in Gegenwart von $ZnCl_2$ auf Polyoxymethylen entstehen Chlormethylester $R\cdot CO\cdot O\cdot CH_2Cl$, neben denen sich auch Methylenester $(R\cdot CO\cdot O)_2CH_2$ sowie symmetrischer Dichlordimethyläther vorzufinden pflegen (Henry, *C.* 1900 I, 1122; Descudé, *C. r.* 132, 1567; 134, 716, 1065; *Bl.* [3] 27, 867; *A. ch.* [7] 29, 502). Liefert bei der Einw. äquimolekularer Mengen von Essigsäureanhydrid bei 130° in Gegenwart von $ZnCl_2$ Methylendiacetat und Bis-acetoxymethyl-äther $(CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2)_2O$ (Descudé). Einw. auf primäre und sekundäre Amine s. S. 565. Die Umsetzung mit Alkylmagnesiumhalogeniden $R\cdot MgHlg$ führt zur Bildung primärer Alkohole $R\cdot CH_2\cdot OH$ (Grignard, Tissier, *C. r.* 134, 107; *Bl.* [3] 29, 953; Rainer, *M.* 25, 1036). Bei der Einw. von Benzylmagnesiumchlorid entsteht statt des erwarteten Phenyläthylalkohols o-Tolubenzylalkohol (Tiffeneau, Delange, *C. r.* 137, 574). Beim Erhitzen mit Sesquiterpenen entstehen molekulare Additionsprodukte von Alkoholcharakter (Genoresse, *C. r.* 138, 1228). Polymerer Formaldehyd und Phenylhydrazin s. S. 565.

Über physiologische Wirkung des Polyoxymethylens vgl. z. B. Fränkel, Die Arzneimittel-Synthese, 3. Aufl. [Berlin 1912], S. 622.

α-Polyoxymethylen $(CH_2O)_n$. *B.* Durch Versetzen methylalkoholfreier wäßr. Formaldehydlösung mit $^1/_{10}$ Vol. konz. Schwefelsäure (Auerbach, Barschall, *C.* 1907 II, 1734). — Undeutlich krystallinisch. F (in geschlossener Capillare): 163—168°. Verflüchtigt sich im offenen Rohr, ohne vorher zu schmelzen. 100 ccm Wasser halten nach langem Schütteln bei 18—25° bis zu 11 g gelöst. Leicht löslich in siedendem Wasser. Unlöslich in Alkohol und Äther. Unverändert beim Erhitzen auf 100°. Geht mit Na_2SO_3-Lösung unter Umsetzung in Lösung.

Die Dämpfe sind (bei 184°) monomolekular (bei tieferen Temperaturen polymolekular).

β-Polyoxymethylen $(CH_2O)_n$. *B.* Aus methylalkoholfreier wäßr. Formaldehyd-

lösung durch Zusatz von $^4/_{10}$ Vol. konz. Schwefelsäure (AUERBACH, BARSCHALL, *C.* **1907** II, 1734). — Deutlich krystallinisch. F: 163—168° (in zugeschmolzener Capillare). Verflüchtigt sich im offenen Rohr, ohne zu schmelzen. 100 ccm Wasser halten nach langem Schütteln bei 18° 3,3 g, bei 25° 4 g gelöst. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser. Geht allmählich, besonders beim Erhitzen, in γ-Polyoxymethylen über. Reagiert mit Na_2SO_3-Lösung.

Die Dämpfe sind (bei 184°) monomolekular.

γ-Polyoxymethylen $(CH_2O)_n$. *B.* Aus ca. 40%igem Formalin (Methylalkohol enthaltender Formaldehydlösung) durch Zusatz von $^4/_{10}$ Vol. konz. Schwefelsäure; man trennt von mitentstandenem β-Polyoxymethylen durch Extraktion mit Na_2SO_3-Lösung (AUERBACH, BARSCHALL, *C.* **1907** II, 1734). — Deutlich krystallinisch. F: 163—165° (in zugeschmolzener Capillare). Verflüchtigt sich beim Erhitzen im offenen Gefäß, ohne zu schmelzen. Sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. Verwandelt sich beim längeren Kochen mit Wasser in δ-Polyoxymethylen. Reagiert nicht mit Na_2SO_3-Lösung.

Die Dampfdichte liegt bei 184—198° zwischen CH_2O und $(CH_2O)_2$.

δ-Polyoxymethylen $(CH_2O)_n$. *B.* Durch andauerndes Kochen von γ-Polyoxymethylen mit Wasser (AUERBACH, BARSCHALL, *C.* **1907** II, 1734). — Undeutlich krystallinisch. F: 169—170°. Beim Erhitzen im offenen Gefäß findet erst Schmelzen, dann Sieden statt. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther. Reagiert nicht mit Na_2SO_3-Lösung.

Die Dampfdichte liegt bei 198—240° zwischen $(CH_2O)_6$ und $(CH_2O)_8$.

α-Trioxymethylen $C_3H_6O_3 = CH_2\!<\!\begin{smallmatrix}O-CH_2\\O-CH_2\end{smallmatrix}\!>\!O$ s. Syst. No. 2952.

Biochemisches über Formaldehyd.

Nach einer Hypothese von BAEYER (*B.* **3**, 67; vgl. ferner: WURTZ, *B.* **5**, 534; REINKE, *B.* **14**, 2148; LOEW, *B.* **22**, 482; *J. pr.* [2] **33**, 344) kommt der Formaldehyd als erstes Produkt der Kohlensäure-Assimilation durch lebende Pflanzen in Betracht. Über die Frage, ob Formaldehyd in grünen Pflanzen aufgefunden ist, vgl. die unter Vorkommen S. 558 angeführte Literatur. Versuche über Assimilierbarkeit des Formaldehyds bezw. Beeinflussung der Assimilationstätigkeit und des Wachstums von Pflanzen durch Formaldehyd s. z. B.: BOKORNY, *Ch. Z.* **15**, Repert. 167; **16**, Repert. 229; *C.* **1902** I, 943; *P. C. H.* **43**; 201; *Ch. Z.* **27**, 525; *C.* **1909** I, 89; II, 720; BOUILHAC, *C. r.* **133**, 751; **135**, 1369; BOUILHAC, GIUSTINIANI, *C. r.* **136**, 1155; GRAFE, VIESER, *C.* **1909** II, 1479. — Aufbau von Glykogen aus Formaldehyd durch Schildkrötenleber: GRUBE, *C.* **1908** I, 1476. — Über die Rolle des Formaldehyds bei der Assimilation von CO_2 durch gewisse Bakterien vgl. KASERER, *C.* **1906** II, 1211. — Einw. auf die Keimung von Pflanzensamen s. z. B.: GOTTSTEIN, *C.* **1895** I, 62; WINDISCH, *C.* **1901** II, 361; KÖCK, *C.* **1906** II, 1012.

Für Menschen und höhere Tiere ist die starke Reizwirkung des Formaldehyds auf die Schleimhäute unangenehm; seine Giftigkeit ist relativ gering. Dagegen wirkt Formaldehyd als Gas und in Lösung schon in großer Verdünnung stark entwicklungshemmend, in etwas größerer Konzentration abtötend, auf Mikroorganismen (LOEW, *J. pr.* [2] **33**, 350; *C.* **1889** I, 90; BUCHNER, SEGALL, *C.* **1889** II, 460; TRILLAT, *C.* **1892** I, 524; *C. r.* **114**, 1278; BERLIOZ, TRILLAT, *C. r.* **115**, 290; **119**, 563; Tr., *C.* **1894** II, 169). Diese Giftwirkung auf das Protoplasma ist wohl auf die chemische Aktivität des Aldehyds gegenüber dem Eiweiß zurückzuführen, das er leicht in unlösliche Produkte umwandelt.

Nach ARONSON (*C.* **1892** II, 579) blieb mit Typhusbazillen geimpfte Nährbouillon steril bei Einw. von Formaldehydlösung 1:20000; bei einem Gehalt von 1:40000 war das Wachstum außerordentlich geschwächt; ähnliche Werte (nach WALTER [*C.* **1896** II, 119] 1:10000 für Verhinderung des Wachstums) ergaben sich für Milzbrandbazillen und Staphylococcus pyogenes aureus. STAHL (*C.* **1893** I, 750) fand, daß Milzbrandsporen durch eine Lösung von 1:1000 nach 1-stündiger, durch Lösungen von 1:750 nach $^1/_4$-stündiger Einw. abgetötet waren. Die keimtötende Wirksamkeit ist also ungefähr von derselben Größenordnung wie die des Sublimats (vgl. auch TRILLAT). Saure (käufliche) Formaldehydlösung wirkt viel stärker bakterientötend als solche von neutraler Reaktion (BRUNI, *C.* **1900** I, 51).

Über die Anwendung von Formaldehyd als Desinfektionsmittel s. unter Verwendung.

Über Wirkung auf Enzyme s. u. a.: LOEW, *C.* **1889** I, 90; BOKORNY, *Ch. Z.* **25**, 502; SOMLÓ, VON LÁSZLOFFY, *C.* **1904** I, 1365; BUCHNER, ANTONI, *H.* **44**, 218; vgl. HIRSCH, *C.* **1905** II, 1377; PRICE, *C.* **1905** I, 1660; SELIGMANN, *C.* **1905** II, 58.

Verwendung.

Die starke Wirksamkeit gegen Bakterien (s. oben) hat zu einer umfangreichen Verwendung des Formaldehyds, besonders in Gasform, als Desinfektionsmittel geführt, durch welche ein großer Teil des industriell hergestellten Formaldehyds verbraucht wird (vgl. EICHENGRÜN, *Z. Ang.* **19**, 1412). Die älteren Verfahren beruhen auf der Erzeugung von Formaldehyd aus Methylalkohol am Orte der Desinfektion oder auf der Entwicklung von Dämpfen aus

käuflichen wäßr. Formaldehydlösungen, denen eventuell zur Verhinderung der Polymerisation neutrale Salze (z. B. Alkali- oder Erdalkalichloride) zugesetzt wurden (GILLIARD, MONNET, CARTIER, D. R. P. 91712; *C.* **1897** II, 157). Desinfektion mittels Formaldehyds durch Zerstäuben einer mit Glycerin versetzten Formaldehydlösung: WALTHER, SCHLOSSMANN, *J. pr.* [2] **57**, 173, 512. In neuerer Zeit werden die Formaldehyddämpfe häufig aus den festen Polymeren durch Erhitzen entwickelt (vgl. Soc. anonyme PICTET, D. R. P. 88394, 91396; *B.* **29** Ref., 890; *C.* **1897** II, 455; Chem. Fabr. SCHERING, *Ch. Z.* **21**, 669; D. R. P. 96671, 102074; *C.* **1898** II, 76; **1899** I, 1176; ARONSON, *C.* **1897** II, 425). Für die verschiedenen Methoden und Apparate in großer Zahl empfohlen worden; vgl. darüber, sowie über die Leistungsfähigkeit der einzelnen Ausführungsformen z. B.: VANINO-SEITTER, Der Formaldehyd [Wien, Pest, Leipzig 1901], S. 62—77; ORLOW, Formaldehyd [deutsch von C. KIETAIBL] [Leipzig 1909], S. 151—153. Auch ist vorgeschlagen worden, dem polymerisierten Formaldehyd gebrannten Kalk (Chem. Fabrik SCHERING, D. R. P. 107244, 117666, 117978; *C.* **1900** I, 791; **1901** I, 351, 604) oder Superoxyde der Erdalkalimetalle [„Autanverfahren"] zuzusetzen (EICHENGRÜN, *Z. Ang.* **19**, 1412; BAYER & Co., D. R. P. 177053; *C.* **1906** II, 1789; WESENBERG, *C.* **1907** I, 120; KIRSTEIN, *C.* **1907** I, 579; TOMARKIN, HELLER, *C.* **1907** I, 746; NIETER, *C.* **1907** I, 746; SELTER, *C.* **1908** II, 968; CHRISTIAN, *C.* **1908** II, 968; AUERBACH, PLÜDDEMANN, *C.* **1909** I, 689, 1043) und diese Mischungen mit Wasser zu übergießen, wodurch formaldehydhaltige Dämpfe entbunden werden. Der unangenehme Geruch des Formaldehyds wird nach der Desinfektion durch Einw. von Ammoniakdämpfen (Bildung des geruchlosen Hexamethylentetramins) beseitigt. Zur Desinfektion mit Formaldehyddämpfen ist gleichzeitige Durchfeuchtung der Luft mit Wasserdampf erforderlich (vgl.: FLÜGGE, *C.* **1899** I, 441; RUBNER, PECRENBOOM, *C.* **1899** I, 943).

Die Einw. des Formaldehyds auf Mikroorganismen und Enzyme (s. oben) gestattet weiter nutzbringende Anwendung in Brauereien und Brennereien (vgl.: WILL, *C.* **1905** II, 175; HIRSCH, *C.* **1905** II, 1377; SCHNEGG, *C.* **1906** I, 413; LANGE, *C.* **1906** I, 508; HENNEBERG, *C.* **1906** II, 1777; CHRZASZCZ, PIEROŻEK, *C.* **1909** I, 800; MAGERSTEIN, *C.* **1909** II, 482; vgl. auch SCHAFFER, *C.* **1909** I, 223) und zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten, z. B. des Getreidebrands (vgl.: GEUTHER, *C.* **1896** I, 58; KÖNIG, D. R. P. 153594, *C.* **1904** II, 802; KÖCK, *C.* **1906** II, 1012; DOBY, *Z. Ang.* **20**, 353); ferner in der Zuckerindustrie als Antisepticum (SIMPSON, *C.* **1908** I, 776) und auf Grund seiner eiweißbindenden Wirkung zur Gewinnung reinerer Rübenzuckersäfte (FRIEDRICH, D. R. P. 146871, *C.* **1903** II, 1404).

Auch als Desodorierungsmittel wird Formaldehyd verwandt (vgl. z. B.: Chem. Fabr. SCHERING, *C.* **1897** II, 723; WITT, *C.* **1898** I, 580); über Desodorieren von Teer und Mineralölen vgl.: RÜTGERS-Werke, D. R. P. 147163; *C.* **1903** II, 1404; LINGNER, D. R. P. 161939; *C.* **1905** II, 863.

Zu therapeutischen Zwecken findet Formaldehyd mannigfache Verwendung. Die offizinelle Lösung wird zur Hemmung übermäßiger Schweißsekretion, sowie in der Ophthalmologie und Gynäkologie benutzt. Vor allem aber dient er zur Darst. vieler pharmazeutischer Präparate, deren Wirkung häufig auf der Wiederabspaltung von Formaldehyd beruht (Zusammenstellungen s.: GÖSSLING, *C.* **1906** I, 1110; VANINO-SEITTER, Der Formaldehyd [Wien, Pest, Leipzig 1901] S. 85; FRÄNKEL, Die Arzneimittelsynthese, 3. Aufl. [Berlin 1912], S. 623 ff.), z. B. Urotropin, Tannoform, Formamint.

Als Konservierungsmittel eignet sich Formaldehyd besonders für Pflanzen, anatomische und histologische Präparate (VANINO-SEITTER, S. 56, 78; ORLOW, Formaldehyd, S. 138 ff.); seine Anwendung zur Konservierung von Nahrungsmitteln (Milch usw.) scheint nicht empfehlenswert zu sein (vgl.: Chem. Fabrik SCHERING, D. R. P. 110792; *C.* **1900** II, 508; BEGER, *Ch. Z.* **27**, 704; KOLLE, *C.* **1905** I, 279; LÖWENSTEIN, *C.* **1905** I, 893; SELIGMANN, *C.* **1905** II, 58; SOMMERFELD, *C.* **1905** II, 64; SCHAPS, *C.* **1905** II, 159; STEINEGGER, *C.* **1906** I, 286; CHESTER, BROWN, *C.* **1906** I, 1039; TRILLAT, SAUTON, *C.* **1906** I, 1512; BORDAS, TOUPLAIN, *C.* **1906** II, 264; BANDINI, *C.* **1906** II, 1136; CORRADI, *C.* **1906** II, 1781; SALOMONE, *C.* **1907** II, 623; WILEY, BIGELOW, WEBER, *C.* **1909** I, 1593).

Ferner wird Formaldehyd in der Gerberei, besonders zur Fabrikation von Sohlenleder, benutzt; in der Papier- und Textilindustrie dient er zur Herstellung wasserdichter Produkte, indem das betreffende Erzeugnis mit Leim, Gelatine, Caseinlösung getränkt und dann der Einw. von Formaldehyd ausgesetzt wird (ORLOW, Formaldehyd, S. 126). Auch die photographische Technik gebraucht Formaldehyd zur Härtung von Films (vgl. z. B.: Chem. Fabrik SCHERING, D. R. P. 91505, 95270, 99509, 104364, 107637; *C.* **1897** I, 1190; **1898** I, 589; **1899** I, 160; II, 895; **1900** I, 1088; VULPIUS, *P. C. H.* **37**, 205; *C.* **1896** I, 1015; WEYLAND, *P. C. H.* **37**, 483; SCHLEICH, *C.* **1896** I, 1014; VOSWINCKEL, *C.* **1896** I, 1014; EDER, VALENTA, *Ch. Z.* **19**, 240; LUMIÈRE, SEYEWETZ, *Bl.* [3] **35**, 872). Über Beschleunigung der Entwicklung des photographischen Bildes durch Formaldehyd vgl. D. R. P. 51407; *Ch. Z.* **14**, 351. In der Farbstoffindustrie ist Formaldehyd ein wichtiges Ausgangs-

material zur Herstellung von Triphenylmethan-, Acridin- und anderen Farbstoffen. Für die Färberei ist seine Überführung in Rongalit und Hydrosulfit N. F. (Syst. No. 75) von Bedeutung.

In neuerer Zeit hat Formaldehyd ein großes Anwendungsgebiet gefunden bei der Gewinnung von Kunstharzen und anderen plastischen, erhärtenden Kondensationsprodukten (s. z. B. BELTZER, *C.* 1908 II, 838, 1475; 1909 I, 1517) mit Casein (vgl. z. B.: THOMAS, D. R. P. 163818, *C.* 1905 II, 1652; Eborit-Gesellschaft, D. R. P. 191125; *C.* 1908 I, 691; TÖNDER VOIGT, D. R. P. 200139; *C.* 1908 II, 555; KATHE, D. R. P. 201214; 216215; *C.* 1908 II, 999; 1909 II, 2215; WOLTER, *Ch. Z.* 33, 11) oder ähnlichen Stoffen (PFLÜGER, D. R. P. 187479; *C.* 1907 II, 1820; SARASON, D. R. P. 188340; *C.* 1907 II, 1820) und besonders mit Phenolen (vgl.: GROGNOT, *C.* 1907 I, 1257; BLUMER, D. R. P. 172877, 206904; *C.* 1906 II, 724; 1909 I, 965; STORY, D. R. P. 173990, *C.* 1906 II, 990; SARASON, D. R. P. 193136; *C.* 1908 I, 1002; BAEKELAND, *Ch. Z.* 33, 317, 326, 347, 358; *Z. Ang.* 22, 2006; LEBACH, *Z. Ang.* 22, 1598). Vgl. auch: H. MAYER, *C.* 1907 I, 314; ALLERS, D. R. P. 168358; *C.* 1906 I, 1387; Rhein. Gummi- und Celluloid-Fabr., D. R. P. 168497, 188822; *C.* 1906 I, 1388; 1907 II, 1821; COLLARDON, D. R. P. 174877, 186388, 212927; *C.* 1906 II, 1632; 1909 II, 1103; BETZ, D. R. P. 198473; *C.* 1908 I, 2216; STOLLE & KOPKE, D. R. P. 201436; *C.* 1908 II, 995. Die entstehenden Produkte werden zur Herstellung von Gebrauchsgegenständen als Ersatz für Celluloid, Horn, Schildpatt, Elfenbein, Hartgummi usw. benutzt. Auch für Firnisse, Lacke usw. geeignete lösliche Kondensationsprodukte können aus Formaldehyd und Phenolen gewonnen werden (vgl.: ORLOW, D. R. P. 191011; *C.* 1908 I, 686; II, 1475; ENGELHARDT, BEYERSMANN, D. R. P. 207549; *C.* 1909 I, 1291).

Über anderweitige Benutzung, z. B. zum Bleichen und Beschweren von Seide, zur Darst. künstlicher Blätter, zum Färben des Gipses, über Anwendung bezw. Anwendbarkeit seines Reduktionsvermögens zur Verarbeitung von Edelmetallrückständen, zur Herstellung von Metallspiegeln (vgl. Chem. Fabrik v. HEYDEN, D. R. P. 199503; *C.* 1908 II, 554; s. auch IZARN, *C. r.* 135, 240), zur Darst. von rauchender Salpetersäure vgl. die zitierten Spezialwerke von VANINO-SEITTER und ORLOW.

Im Laboratorium wird Formaldehyd für Zwecke der organischen Synthese viel gebraucht; auch als Reduktionsmittel (vgl. S. 562) und für analytische Zwecke (s. S. 573) findet er Anwendung.

Analytisches.

Die wichtigeren Methoden für Nachweis und Bestimmung finden sich z. B. besprochen in LUNGE-BOECKMANN, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 5. Aufl. Bd. III [Berlin 1905], S. 935 ff.; VANINO-SEITTER, Der Formaldehyd [Wien, Pest, Leipzig 1901], S. 12 ff.; J. E. ORLOW, Formaldehyd [deutsch von C. KIETAIBL] [Leipzig 1909], S. 155 ff. Zur Prüfung s. auch Deutsches Arzneibuch, 5. Ausgabe [1910], S. 240.

Nachweis des Formaldehyds: Kritischer Vergleich der am meisten angewandten Verfahren: RICHMOND, BOSELEY, *C.* 1895 II, 463; 1896 I, 1145; HEHNER, *C.* 1896 I, 1145 (ältere Methoden); PILHASHI, *Am. Soc.* 22, 132; GOLDSCHMIDT, *J. pr.* [2] 72, 536; BOKORNY, *Ch. Z.* 33, 1141, 1150. — Die wäßr. Lösung des Formaldehyds reduziert ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung (HOFMANN, *A.* 145, 357). Mit einer ätzalkalisch-ammoniakalischen Silberlösung entsteht bereits in der Kälte eine dunkle Färbung bezw. ein Niederschlag [Nachweis von Formaldehyd neben Ameisensäure] (ROTHENFUSZER, *C.* 1909 I, 465). Gibt mit Neßlers Reagens einen grauen Niederschlag, in großer Verdünnung bräunliche Färbung (DITZ, *J. pr.* [2] 78, 351). Man löst einerseits 20 g Mercurichlorid, anderseits 100 g Natriumsulfit und 80 g NaOH in Wasser zu je 1000 ccm; kurz vor der Prüfung gießt man die alkalische Sulfitlösung rasch in die $HgCl_2$-Lösung. Aus dem so gewonnenen Reagens fällt Formaldehyd (quantitativ) metallisches Quecksilber (Empfindlichkeit 0,05 g Formaldehyd); ähnlich reagieren andere Aldehyde; Ammonsalze erzeugen einen weißen Niederschlag. Das Sulfit kann auch durch Thiosulfat ersetzt werden; die entstehende Lösung fällt Ammonsalze nicht, ist aber sehr instabil. — Unterscheidung des Formaldehyds von anderen, die Gruppe $—CH_2·CHO$ enthaltenden Aldehyden mittels einer Lösung von HgO in 5%-iger Natriumsulfitlösung, mit der die letzteren in Gegenwart von wenig Alkali weiße Niederschläge liefern: LEYS, *Bl.* [3] 33, 1316; *C.* 1905 II, 855. — Nachweis durch Überführung in Hexamethylentetramin bezw. dessen Doppelverbindungen: ROMIJN, *C.* 1895 II, 257. — Formaldehyd gibt mit der Lösung von sehr wenig Molybdänsalz in H_2SO_4 und etwas ammoniakalischer Caseinlösung beim Schütteln oder Erwärmen dunkel- bis hellviolette Färbung (ROTHENFUSZER, *C.* 1909 I, 465). Bei $^1/_2$ Minute langem Kochen von 1 Vol. Formaldehydlösung mit 1 Vol. Natronlauge von 40—50%, der vorher 5% Resorcin zugesetzt wurden, erfolgt Rotfärbung [colorimetrische Bestimmung] (LEBBIN, *C.* 1897 I, 270). Mit etwas Phloroglucin und Salzsäure geben verdünnte Lösungen weißliche Trübung, welche sich allmählich zu hellroten Flocken verdichtet (COUNCLER, vgl. WEBER, TOLLENS, *A.* 299,

317). Die Aldehydlösung wird mit 2—3 ccm Phloroglucinlösung und 5—10 Tropfen Alkali versetzt und schnell aufgekocht: braunrote Färbung (NIERENSTEIN, *C.* **1905** II, 169). — Zum Nachweis von Formaldehyd eignet sich auch das in Wasser schwer lösliche Kondensationsprodukt mit Dimethylhydroresorcin (VORLÄNDER, KALKOW, *A.* **309**, 370). Naphthoresorcin mit HCl erzeugt flockige, bald dunkel werdende Fällungen (TOLLENS, RORIVE, *B.* **41**, 1787; *C.* **1908** II, 447). — Mit einer Mischung von Benzoylperoxyd und konz. Schwefelsäure erfolgt blutrote Färbung, die auf Zusatz von viel Wasser verschwindet (GOLODETZ, *Ch. Z.* **32**, 245). — Auch die Bildung von Anhydroformaldehydanilin in verd. wäßr. Lösung (TRILLAT, *Bl.* [3] **9**, 306) durch Vermischen mit dem gleichen Vol. 0,3%iger Anilin-Lösung kann zum Nachweis dienen. Nachweis durch Kondensation mit Dimethylanilin zu Tetramethyldiaminodiphenylmethan und dessen Oxydation zu einem blauen Farbstoff durch PbO_2: TR. Mit durch schweflige Säure entfärbter Fuchsin-Lösung (SCHIFFschem Reagens) geben Formaldehyd enthaltende Flüssigkeiten rote Färbungen, die auf Zusatz von Salzsäure nach einigen Minuten in Blauviolett übergehen (vgl. ORLOW, Formaldehyd [deutsch von C. KIETAIBL] [Leipzig 1909], S. 158); jedoch geben viele andere Oxo-Verbindungen ähnliche Farbreaktionen. — 15 ccm einer Formaldehydlösung, mit 1 ccm einer verdünnten Phenylhydrazinlösung, dann mit einigen Tropfen einer verdünnten Nitroprussidnatriumlösung und endlich mit konz. Natronlauge versetzt, geben eine Blaufärbung, welche nach langer Zeit in Rot übergeht. Formaldehyd mit Phenylhydrazinhydrochlorid, dann mit Eisenchlorid, endlich mit konz. Salzsäure versetzt, gibt eine Rotfärbung, welche später in Orangerot übergeht (RIMINI, *C.* **1898** I, 1152; s. auch: ARNOLD, MENTZEL, *Ch. Z.* **26**, 246; *C.* **1902** I, 1251; UTZ, *C.* **1906** I, 602; METH, *Ch. Z.* **30**, 666; vgl. ferner VITALI, *C.* **1898** II, 135). Phenylhydrazinhydrochlorid (1 g) und Natriumacetat (1,5 g) werden in 10 ccm Wasser gelöst und 3 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit mit 5 Tropfen dieses Reagens sowie 5 Tropfen konz. Schwefelsäure gekocht; nach einigen Minuten auftretende Gelbgrünfärbung zeigt Formaldehyd an (Empfindlichkeit 1 : ca. 200000) (PILHASHY, *Am. Soc.* **22**, 132). Ameisensäure stört die Reaktion nicht, wohl aber andere Aldehyde (LÖB, *Z. El. Ch.* **12**, 293). Nachweis als p-Nitrophenylhydrazon: BAMBERGER, *B.* **32**, 1807. Beim Erwärmen mit a.a-Methylphenylhydrazin und Salzsäure entsteht dunkelgrüne Färbung (GOLDSCHMIDT, *B.* **29**, 1473). Formaldehydlösung gibt in Verdünnungen bis 1:5000 mit symm. Methylphenylhydrazin einen Niederschlag von Dimethyldiphenylhexahydrotetrazin (KNORR, WEIDEL, *B.* **42**, 3525). Nachweis und Trennung von anderen Aldehyden nach NEUBERG (*B.* **32**, 1961): beim Vermischen mit wäßr. Lösung von salzsaurem p-Dihydrazinodiphenyl fällt beim Stehen, schneller bei 50—60° ein flockiger gelber Niederschlag des Hydrazons. — Carbazol in reiner konz. Schwefelsäure liefert mit Formaldehyd in wäßr. oder alkoh. Lösung bereits in der Kälte eine Blaufärbung, in Gegenwart größerer Mengen Formaldehyd einen blaugrünen Niederschlag [Empfindlichkeitsgrenze 1:10000] (GABUTTI, *C.* **1907** II, 98; *G.* **37** I, 511). Eine Lösung eines Kryställchens Morphinhydrochlorid in 12 Tropfen verdünnter [1:6] Schwefelsäure nimmt beim Eintauchen eines mit ganz verdünnter Formaldehydlösung befeuchteten Glasstabes Purpurfärbung an, die in Indigoblau übergeht (JORISSEN, *C.* **1898** I, 637); HINKEL (*C.* **1909** I, 46) setzt zu der verd. formaldehydhaltigen Lösung einige Tropfen ½%iger Lösung von Morphinhydrochlorid und unterschichtet mit konz. Schwefelsäure: es entsteht ein violettblauer Ring. Colorimetrische Methode zum Nachweis und zur Bestimmung (besonders in Milch) mittels Morphinsulfats in konz. Schwefelsäure (Rosa- bis Dunkelblau-Färbung): BONNET jun., *Am. Soc.* **27**, 601. Kodein und Schwefelsäure erzeugen in wäßr. Lösung Violettfärbung (POLLACCI, *C.* **1899** II, 881). — Beim Unterschichten von Formaldehyd in Gegenwart von Milch mit 90—94%iger Schwefelsäure entsteht ein violetter Ring (HEHNER, s. RICHMOND, BOSELEY, *C.* **1895** II, 463; **1896** I, 1145, vgl. LEONARD, *C.* **1896** II, 267; v. FILLINGER, *C.* **1908** II, 1128). Empfindlicher, zu colorimetrischer Bestimmung geeigneter Nachweis [violettrosa bis tief violettblaue Färbung] durch sehr schwach nitrit- oder nitrathaltige Salz- oder Schwefelsäure in Gegenwart von Eiweißstoffen: VOISENET, *Bl.* [3] **33**, 1198.

Nachweis in grünen Pflanzenteilen (s. BOKORNY, *Ch. Z.* **33**, 1141, 1150) mittels 6-Methylaminokresols-(3): KIMPFLIN, *C. r.* **144**, 148. Zum direkten Nachweis von Formaldehyd in der Luft kann Fuchsinpapier dienen, welches gebläut wird (TRILLAT, *Bl.* [3] **33**, 395; *C.* **1907** I, 463, 630).

Verhalten der Formaldehyd-Reagenzien gegen Vanillin: LA WALL, *C.* **1905** II, 989.

Nachweis in Nahrungsmitteln (s. auch die weiter oben besprochenen Methoden): JEAN, *C.* **1899** I, 641; ARNOLD, MENTZEL, *C.* **1902** I, 1251; MANGET, MARION, *C. r.* **135**, 584. Nachweis und colorimetrische Bestimmung in Nahrungsmitteln (Milch): VOISENET, *Bl.* [3] **33**, 1210; vgl. SHREWSBURY, KNAPP, *C.* **1909** I, 585; REWALD, *Ch. Z.* **33**, 221. Nachweis in Milch: LEACH, *The Analyst* **26**, 289; LOW, *Am. Soc.* **29**, 786; EURY, *C.* **1904** II, 737; WILLIAMS, SHERMANN, *Am. Soc.* **27**, 1497; NICOLAS, *C. r.* **140**, 1123; UTZ, *Ch. Z.* **29**, 669; SELIGMANN, *C.* **1905** II, 78; **1906** II, 170; EICHHOLZ, *C.* **1905** II, 1814; ACREE, *C.* **1906** II, 1361; CORRADI, *C.* **1906** II, 1781; FRIESE, *C.* **1908** I, 301; HEHNER (s. oben); vgl. v. FILLINGER,

C. 1908 II, 1128; ROTHENFUSZER, *C.* 1909 I, 465. Nachweis neben Acetaldehyd [in Wein (vgl. auch SCHAFFER, *C.* 1909 I, 223)]: man destilliert von 300 ccm Wein 10 ccm ab, schüttelt 5 ccm davon mit 1,5 ccm einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin (1 : 50), fügt 4 Tropfen $FeCl_3$-Lösung und 10—12 Tropfen konz. Schwefelsäure hinzu; je nach der Konzentration entsteht Rosa- bis Dunkelrotfärbung (SCHUCH, *C.* 1906 I, 501). Nachweis neben Äthylalkohol, z. B. in denaturiertem Spiritus: LINDET, *C.* 1905 I, 469; vgl.: TRILLAT, *C. r.* 127, 232; 138, 1613; EURY, *C.* 1904 II, 737.

Quantitative Bestimmung des Formaldehyds und seiner Polymeren. Manche der oben abgehandelten Verfahren zum Nachweis eignen sich auch zur Bestimmung, z. B. auf colorimetrischem Wege. Vergleichende Kritik der wichtigeren Bestimmungsmethoden: CRAIG, *Am. Soc.* 23, 638; B. H. SMITH, *Am. Soc.* 25, 1028; VANINO, *P. C. H.* 44, 751; 45, 259; WILLIAMS, *Am. Soc.* 27, 596; MARRE, *C.* 1905 I, 1671; GOLDSCHMIDT, *J. pr.* [2] 72, 343. Vergleich der volumetrischen Bestimmungsmethoden: DOBY, *Z. Ang.* 20, 354. Kritik der Methoden zur Bestimmung in Handelsware: Verein f. chem. Industrie, *Fr.* 39, 60; W. FRESENIUS, GRÜNHUT, *Fr.* 44, 13; RUSS, LARSEN, *C.* 1906 II, 363; vgl. auch ORLOW, Formaldehyd [deutsch von C. KIETAIBL] [Leipzig 1909], S. 172.

a) Auf der Reduktionswirkung des Formaldehyds beruhende Methoden: Nach ROMIJN (*Fr.* 36, 19) versetzt man mit $^1/_{10}$ n-Jodlösung und starker Natronlauge, säuert dann mit HCl an und titriert das überschüssige freie Jod; andere Aldehyde dürfen dabei nicht vorhanden sein (s. im nächsten Abschnitt). Vorsichtsmaßregeln bezw. modifizierte Ausführungsformen für diese Methode: FRESENIUS, GRÜNHUT, *Fr.* 44, 20; MALE, *C.* 1905 II, 273; AUERBACH, *C.* 1905 II, 1082. — Bestimmung durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd (s. S. 561) in alkalischer Lösung zu Ameisensäure und Zurücktitrieren des nicht neutralisierten Alkalis: BLANK, FINKENBEINER, *B.* 31, 2979; 32, 2141. Modifikationen dieses Verfahrens: J. WOLF, *C.* 1900 I, 692; KLÖSS, *M.* 24, 789; FRESENIUS, GRÜNHUT, *Fr.* 44, 16; HAYWOOD, SMITH, *Am. Soc.* 27, 1183; SCHOORL, *C.* 1906 II, 1874; ROBIN, *C.* 1907 II, 2062; AUERBACH, PLÜDDEMANN, *C.* 1909 I, 690 (auch Bestimmung von Formaldehyd und Ameisensäure nebeneinander). Auch kann der gemäß der Gleichung $2HCOH + H_2O_2 + 2NaOH = 2HCO_2Na + H_2 + 2H_2O$ entwickelte Wasserstoff zur gasvolumetrischen Bestimmung dienen (FRANKFORTER, WEST, *Am. Soc.* 27, 714). — Titration mit überschüssigem Permanganat (vgl. H. M. SMITH, *C.* 1896 II, 266; LEONARD, SMITH, *C.* 1897 I, 441) in stark schwefelsaurer Lösung unter Rücktitration des unverbrauchten $KMnO_4$ mittels H_2O_2: VANINO, SEITTER, *Fr.* 40, 587. Die Einw. des Permanganats muß mindestens 1 Stunde dauern. Hierbei bildet sich wahrscheinlich nicht Ameisensäure, sondern vielleicht ein hypothetisches Superoxyd H(HO)C:O:O als Zwischenprodukt der Oxydation zu CO_2 (GROSSMANN, AUFRECHT, *B.* 39, 2456). — ORCHARD (*C.* 1897 I, 441) kocht 4 Stunden mit einer abgemessenen Menge ammoniakalischer Silberlösung (vgl. auch TOLLENS, *B.* 15, 1830; 16, 918; LOEW, *J. pr.* [2] 33, 325), wägt das ausgeschiedene Silber und bestimmt zur Kontrolle das unzersetzte $AgNO_3$ als AgCl. Gewichtsanalytische Bestimmung durch Fällung mit Silbernitrat und Natronlauge, Extraktion des Niederschlags ($Ag + Ag_2O$) mit Essigsäure und Wägung des hinterbleibenden Silbers: VANINO, *Fr.* 40, 720. — Man digeriert 5 ccm der Formaldehydlösung $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade mit 1 g Kaliumchlorat, einigen Grammen Salpetersäure und 50 ccm einer $^1/_{10}$ n-Silberlösung und titriert das überschüssige Silber durch $^1/_{10}$-Rhodanammonlösung zurück: $3CH_2O + HClO_3 + AgNO_3 = 3CH_2O_2 + HNO_3 + AgCl$ (GRÜTZNER, *C.* 1897 I, 204). — Bestimmung mittels alkal. Quecksilberkaliumjodidlösung durch Titration des ausgeschiedenen Quecksilbers mit $^1/_{10}$ n-Jodlösung, deren Überschuß zurücktitriert wird: ORLOW, *C.* 1905 I, 692.

b) Methoden, die auf der Bildung von Verbindungen mit anderen Stoffen beruhen: Die Reaktion mit Ammoniak (s. S. 562) verläuft glatt nach der Gleichung: $6CH_2O + 4NH_3 = N_4[CH_2]_6 + 6H_2O$; daher kann Formaldehyd durch Normallösungen von NH_3 und H_2SO_4 titrimetrisch bestimmt werden (LEGLER, *B.* 16, 1333; vgl.: LOEW, *J. pr.* [2] 33, 326; LÖSEKANN, *B.* 22, 1565; ESCHWEILER, *B.* 22, 1929; *A.* 258, 97; KLAR, *Pharm. Zeitung* 1895, 438, zit. nach LUNGE-BOECKMANN, Chem.-technische Untersuchungsmethoden, 5. Aufl., Bd. III [Berlin 1905], S. 938; CRAIG, *Am. Soc.* 23, 641; SMITH, *Am. Soc.* 25, 1028; KIPPENBERGER, *Fr.* 42, 686; SEYEWETZ, GIBELLO, *Bl.* [3] 31, 693). TRILLAT (*C. r.* 116, 893) destilliert den Überschuß des Ammoniaks mit Wasserdampf ab und titriert ihn im Destillat mit Schwefelsäure. Nach SCHIFF (*Ch. Z.* 27, 14) mischt man Formaldehyd mit Ammoniumchlorid-(oder- sulfat)-Lösung und titriert die unter Bildung von Hexamethylentetramin freiwerdende Säure mit Alkali unter Anwendung von Lackmus oder (MALE, *C.* 1905 II, 273) Rosolsäure als Indicator; 1 ccm n-Kalilauge = 0,045 g CH_2O. Bestimmung durch Eindampfen mit NH_3 und Wägen des Hexamethylentetramins: REUTER, *C.* 1903 II, 150; vgl. aber B. H. SMITH, *Am. Soc.* 25, 1030. — Nach BROCHET, CAMBIER (*Fr.* 34, 623) versetzt man mit salzsaurem Hydroxylamin und titriert die frei gewordene Salzsäure. — Überführung in das Azin durch Hydrazinhydrat und Zurücktitrieren des Hydrazin-Überschusses mit Schwefelsäure: PFAFF, *Ch. Z.* 26, 701. Gasvolumetrische Bestimmung: man läßt die Formaldehydlösung auf überschüssige titrierte Hydrazin-

sulfatlösung einwirken (wodurch ein Teil des Hydrazins gebunden wird) und mißt das Volumen des durch Jodsäure aus der Flüssigkeit entwickelten Stickstoffs (RIEGLER, *Fr.* **40**, 92). ORLOW (Der Formaldehyd [deutsch von C. KIETAIBL] [Leipzig 1909], S. 267) beschreibt eine ähnliche Methode, bei der eine alkalische Lösung von $HgI_2 + 2KI$ aus dem Hydrazinsulfat den Stickstoff entwickelt, während sie gleichzeitig zu Quecksilber reduziert wird. — In Gegenwart anderer Aldehyde ist die jodometrische Methode (s. oben) nicht anwendbar; man versetzt dann die Formaldehydlösung mit Cyankalium [1 Tl. KCN, 150 Tle. Wasser], gießt das Gemisch in $^1/_{10}$ n-Silberlösung, die mit wenig HNO_3 angesäuert ist, und titriert den Überschuß des Silbers mit NH_4SCN; 1 Mol.-Gew. Formaldehyd bindet 1 Mol.-Gew. KCN (ROMIJN, *Fr.* **36**, 19). — Die Aldehydlösung wird mit einer Kaliumdisulfit-Lösung von bekanntem Jodwert stehen gelassen und nach einiger Zeit die nicht gebundene schweflige Säure mit $^1/_{10}$ n-Jodlösung zurücktitriert; die Differenz der Jodwerte gibt ein Maß für die Menge des gebundenen Aldehyds (RIPPER, *M.* **21**, 1083).— Zur Bestimmung der Lösungen des Formaldehyds (SEYEWETZ, GIBELLO, *Bl.* [3] **31**, 691), auch seiner Polymeren, dient nach LEMME (*Ch. Z.* **27**, 896; vgl. SADTLER, *C.* **1904** I, 1176; DOBY, *Z. Ang.* **20**, 354) eine vorher gegen Phenolphthalein neutralisierte Natriumsulfit-Lösung; man titriert das gemäß der Gleichung $CH_2O + Na_2SO_3 + H_2O = CH_2(OH)SO_3Na + NaOH$ in Freiheit gesetzte Natriumhydroxyd. Eine entsprechende Methode benutzt das Deutsche Arzneibuch, 5. Ausgabe [1910], S. 240; eine etwas abweichende Ausführungsform beschreibt KLEBER (*C.* **1904** I, 1108). Zur Theorie und Praxis der Sulfitmethode vgl. AUERBACH, Arbeiten aus dem Kais. Gesundheitsamt (Berlin) **22**, 588; *C.* **1905** II, 1081. Nach BUCHERER, SCHWALBE (*B.* **39**, 2817) gibt man eine Lösung von Natriumdisulfit, deren Natriumgehalt durch Titration mit Schwefelsäure ermittelt wurde, zu einer Formaldehydlösung bis zum Verschwinden des Aldehydgeruches und zur schwach sauren Reaktion; dann titriert man mit n-H_2SO_4 zurück, bis Kongopapier blau gefärbt bleibt. — Bestimmung von freiem und gebundenem Formaldehyd als Formaldehyd-Phloroglucid: CLOWES, TOLLENS, *B.* **32**, 2841. — Bestimmung durch Einw. auf titrierte wäßr. Anilinlösung und Zurücktitrieren des nicht gebundenen Anilins: KLAR, *Fr.* **35**, 116 oder Wägung des gebildeten Anhydroformaldehydanilins: TRILLAT, *C. r.* **116**, 892. „Chronometrische" Bestimmung mittels Anilinlösung: DENIGÈS, *A. ch.* [8] **12**, 403. — Zur Bestimmung (auch neben anderen Aldehyden usw.) setzt man die formaldehydhaltige Flüssigkeit langsam zu einer kalten wäßr. Lösung von reinem salzsaurem Dihydrazinodiphenyl, erwärmt innerhalb einer Viertelstunde auf 50—60° und wägt das abgeschiedene Hydrazon $[CH_2:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot]_2$ (NEUBERG, *B.* **32**, 1961).

Bestimmung in Milch (hierzu eignen sich auch andere unter Nachweis und unter Bestimmung angegebene Methoden): B. H. SMITH, *Am. Soc.* **25**, 1036. Bestimmung kleiner Mengen durch Oxydation mit Chromsäuregemisch: NICLOUX, *Bl.* [3] **17**, 839; nach GARRIS (in VANINO-SEITTER, Der Formaldehyd [Wien, Pest, Leipzig 1901], S. 22) ist jedoch der Endpunkt dieser Reaktion äußerst schwierig zu erkennen. — Bestimmung von Formaldehyd in der Luft: ROMIJN, VOORTHUIS, *Bl.* [3] **29**, 540.

Bestimmung von Methylalkohol im Formaldehyd. Man bestimmt die Menge des vorhandenen Formaldehyds und anderseits die Menge des zur vollständigen Oxydation von Formaldehyd + Methylalkohol notwendigen $K_2Cr_2O_7$ (Verein für chem. Industrie, *Fr.* **39**, 62) bezw. CrO_3 (BLANK, FINKENBEINER, *B.* **39**, 1326). Man kocht mit 2-n-Natronlauge am Rückflußkühler, wodurch nach der Gleichung $2HCHO + NaOH = CH_3\cdot OH + HCO_2Na$ eine bestimmte Menge Methylalkohol neu entsteht, destilliert und ermittelt die gesamte Menge des Methylalkohols im Destillat durch Dichtebestimmung (Verein für chem. Industrie, *Fr.* **39**, 62). Man destilliert mit Ammoniak, führt den Methylalkohol des Destillates in CH_3I und dieses weiter in AgI über (DUYK, *C.* **1901** II, 1370; STRITAR, *Fr.* **43**, 401). Bindung des Formaldehyds durch sulfanilsaures Natrium, Destillation und Bestimmung des Methylalkohols im Destillat durch Messung der Dichte: GNEHM, KAUFLER, *Z. Ang.* **17**, 673; **18**, 93; vgl. H. BAMBERGER, *Z. Ang.* **17**, 1246. Nach H. BAMBERGER (*Z. Ang.* **17**, 1246) bindet man den Formaldehyd durch Stehenlassen mit Natriumdisulfitlösung, neutralisiert dann genau mit Natronlauge, destilliert und bestimmt im Destillat den Methylalkohol; auch GNEHM, KAUFLER (*Z. Ang.* **18**, 93) empfehlen diese Methode. Bestimmung unter Entfernung des Formaldehyds mittels Destillation über Kaliumcyanid: LEFFMANN, *Ch. Z.* **29**, 1086.

Verwendung des Formaldehyds in alkal. Lösung zur quantitativen Bestimmung von Gold, Silber: VANINO, *B.* **31**, 1763, von Wismut: V., TREUBERT, *B.* **31**, 1303, unter Umständen auch von Kupfer: VANINO, Der Formaldehyd [Wien, Pest, Leipzig 1901], S. 29. Verwendung zur quantitativen Bestimmung des Ag im AgCl, AgBr, AgI und AgSCN: V., *B.* **31**, 3136; zur Trennung von Chlor und Jod: V., *B.* **32**, 3615; zur Titration der Carboxylgruppen von Aminosäuren: SÖRENSEN, *Bio. Z.* **7**, 45; zur Wertbestimmung der Tannine: GLÜCKSMANN, *C.* **1904** II, 740, 1261; THOMS, *C.* **1906** I, 291; zum Nachweis von eiweißartigen Stoffen: v. LIEBERMANN, *C.* **1908** II, 1128.

Funktionelle Derivate des Formaldehyds.

a) Acetale (Kuppelungsprodukte des Formaldehyds mit einwertigen Alkoholen usw.).

Formaldehyd-dimethyl-acetal, Dimethoxy-methan, Methylenglykol-dimethyl-äther, Methylal $C_3H_8O_2 = CH_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* 2 Tle. Braunstein und 2 Tle. Methylalkohol werden mit einem Gemisch von 3 Tln. H_2SO_4 und 3 Tln. H_2O destilliert (KANE, *A.* **19**, 175). Durch elektrolytische Oxydation von Methylalkohol in verdünnter Schwefelsäure (RENARD, *A. ch.* [5] **17**, 291). Aus Methylenchlorid und Natriummethylat (ARNHOLD, *A.* **240**, 198). Aus Chlordimethyläther $CH_3\cdot O\cdot CH_2Cl$ durch Zink (FILETI, DE GASPARI, *G.* **27** II, 293). Aus 1 Mol. Chlormethylacetat $CH_3\cdot CO_2\cdot CH_2Cl$ und 2 Mol. Methylalkohol bei etwa 50°, neben Methylacetat (DESCUDÉ, *Bl.* [3] **27**, 1216). Durch Einw. von Natriummethylat auf Chlormethylacetat (D.). — *Darst.* Man übergießt feingepulverten Paraformaldehyd mit der $2^1/_2$-fachen Menge 1%iger methylalkoholischer Salzsäure und erwärmt 12—15 Stunden auf 100° (FISCHER, GIEBE, *B.* **30**, 3054). Man vermischt käufliche Formaldehydlösung mit der $1^1/_2$-fachen Menge 2%iger methylalkoholischer Salzsäure und fügt ein der Formaldehydlösung gleiches Quantum gekörntes $CaCl_2$ hinzu; nach 15 Stunden destilliert man ab und fraktioniert. Ausbeute: 75% der Theorie (F., G.). Geschwindigkeit der Bildung und der Zers. (durch Säuren): DELÉPINE, *Bl.* [3] **25**, 364. — $Kp_{749,8}$: 41,3—41,8° (BRÜHL, *B.* **30**, 159); Kp_{736}: 41° (BECKMANN, FUCHS, GERNHARDT, *Ph. Ch.* **18**, 504); Kp: 45,5° (FAVRE, *Bl.* [3] **11**, 1096). D_4^{15}: 0,872 (FAVRE); $D_4^{16,2}$: 0,8621 (BR.). Löst sich in 3 Vol. Wasser (MALAGUTI, *A.* **32**, 58). Molekulare Siedepunktserhöhung: 21,1 (B., F., G., *Ph. Ch.* **18**, 512), 20,4 (B., *Ph. Ch.* **58**, 558). n^{19}: 1,356 (FAV.); $n_\alpha^{16,2}$: 1,35229; $n_D^{16,2}$: 1,35397; $n_\gamma^{16,2}$: 1,36122 (BR.). Molekulare Verbrennungswärme für flüssiges Methylal bei konstantem Volum: 461,9 Cal., bei konstantem Druck: 462,5 Cal. (BERTHELOT, DELÉPINE, *C. r.* **130**, 1048; *A. ch.* [7] **21**, 293); molekulare Verbrennungswärme für Methylal-Dampf bei konst. Druck: 476,08 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 343). Kritische Temperatur: PAWLEWSKI, *B.* **16**, 2633. Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **5**, 1113. Dielektrizitätskonstante: WALDEN, *Ph. Ch.* **46**, 177. — Einw. der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 675. Wird von HI-Gas in der Wärme leicht zerlegt in CH_3I und Formaldehyd bezw. Polyoxymethylen (LIPPERT, *A.* **276**, 162). — $MgBr_2 + 2C_3H_8O_2$. F: 112° (MENSCHUTKIN, *C.* **1906** II, 1838; **1907** I, 1742; *Z. a. Ch.* **53**, 32). — $MgI_2 + 2C_3H_8O_2$. Sehr hygroskopisch (M., *C.* **1906** II, 1838; **1907** I, 1742). — $CaCl_2 + C_3H_8O_2$. Nadeln. Unlöslich in Methylal (M., *C.* **1906** II, 1716; **1907** I, 329).

Verbindung $C_3H_7O_2Cl$ [vielleicht $CHCl(O\cdot CH_3)_2$, vgl.: DESCUDÉ, *Bl.* [3] **35**, 961; HENRY, *C.* **1906** II, 227; *R.* **26**, 76]. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Methylal, im gedämpften Licht und unter Abkühlen (DE SONAY, *Bl.* [3] **11**, 416). — Heftig riechendes Öl, das an der Luft raucht. Kp: 95°. $D^{12,4}$: 1,3053. — Bei längerem Kochen mit Wasser entsteht Formaldehyd, aber keine Ameisensäure. Natriummethylat erzeugt Formaldehyd.

Verbindung $C_3H_6O_2Cl_2$ [vielleicht $CCl_2(O\cdot CH_3)_2$, vgl. HENRY, *C.* **1906** II, 227; *R.* **26**, 73, sowie ferner DESCUDÉ, *Bl.* [3] **35**, 962]. *B.* Beim Chlorieren der Verbindung $C_3H_7O_2Cl$ (s. o.) an der Sonne oder in der Hitze (DE SONAY, *Bl.* [3] **11**, 416). In geringer Menge bei der Einw. von gasförmigem HCl auf käufliche (methylalkoholhaltige) und auf reine Formaldehydlösung (LITTERSCHEID, THIMME, *A.* **334**, 8). Bei der Einw. von HCl auf Polyoxymethylen bei 180°, neben Dichlordimethyläther (L., T., *A.* **334**, 46). — Kp: 127° (DE S.). $D^{14,9}$: 1,4803 (DE S.). — Beim Erhitzen mit Wasser im Rohre entsteht nur Formaldehyd (DE S.).

Symm. Dichlormethylal $C_3H_6O_2Cl_2 = ClCH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2Cl$ (?) von DESCUDÉ siehe S. 582.

Verbindung $C_3H_5O_2Cl_3$. *B.* Durch Chlorieren der Verbindung $C_3H_6O_2Cl_2$ (s. o.) an der Sonne (DE SONAY, *Bl.* [3] **11**, 1148; vgl. DESCUDÉ, *Bl.* [3] **35**, 962; HENRY, *C.* **1906** II, 227). — Kp: 143—145°.

Verbindung $C_3H_4O_2Cl_4$. *B.* Bei längerer Einw. von Chlor auf die Verbindung $C_3H_5O_2Cl_3$ (s. o.) in der Wärme und im Sonnenlicht (DE SONAY, *Bl.* [3] **11**, 1148; vgl.: DESCUDÉ, *Bl.* [3] **35**, 962; HENRY, *C.* **1906** II, 227). — Nädelchen. F: 67—68°. Kp: 185°. — Beim Erhitzen mit Wasser entstehen C_2Cl_6, Formaldehyd und Ameisensäure.

Formaldehyd-methyl-äthyl-acetal, Methoxy-äthoxy-methan, Methylenglykol-methyl-äthyl-äther $C_4H_{10}O_2 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chlordimethyläther $CH_3\cdot O\cdot CH_2Cl$ und Natriumäthylat (HENRY, DE SONAY, *C.* **1908** I, 2014). — Kp: 67°.

Formaldehyd-diäthyl-acetal, Diäthoxy-methan, Methylenglykol-diäthyläther $C_5H_{12}O_2 = CH_2(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Methylenchlorid mit Natriumäthylat (GREENE, *J.* **1879**, 491). Bei der Destillation von Polyoxymethylen mit überschüssigem Alkohol und etwas konz. Schwefelsäure; das Destillat wird mit Wasser und Chlorcalcium gefällt, der gebildete Äther mit Kalilauge im Rohr auf 100° erhitzt (PRATESI, *G.* **13**, 314). Bei der Einw. von Alkohol auf das Prod. aus HCl und Formaldehyd (neben anderen Pro-

dukten) (Coops, *R.* 20, 283; Litterscheid, Thimme, *A.* 334, 26). — Flüssig. Kp: 87° bis 88°; spez. Gew.: 0,8404 bei 0° (P.). Kp: 89° (korr.); spez. Gew.: 0,851 bei 0° (G.). 1 Vol. löst sich bei 18° in 11 Vol. und bei 30° in 15 Vol. Wasser (P.). n^{19}: 1,369 (Favre, *Bl.* [3] 11, 1096). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 772,62 Cal. (Delépine, *C. r.* 131, 685). — $MgI_2 + 2C_5H_{12}O_2$. Krystallinisch (Blaise, *C. r.* 139, 1211). — $CaCl_2 + C_5H_{12}O_2$. Blättchen (Menschutkin, *C.* 1906 II, 1716; 1907 I, 329). — $ZnI_2 + 2C_5H_{12}O_2$. Bei der Einw. von Benzoylchlorid entsteht Benzoesäureäthylester und die Verbindung $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2I$, die bei der Berührung mit Wasser sogleich in Formaldehyd, Alkohol und HI zerfällt (Blaise, *C. r.* 140, 662).

Formaldehyd-bis-[β-chloräthyl]-acetal, Methylenglykol-bis-[β-chloräthyl]-äther $C_5H_{10}O_2Cl_2 = CH_2(O \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl)_2$. *B.* Aus Chlormethyl-chloräthyl-äther $CH_2Cl \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ und 2-Chlor-äthanol-(1) (Henry, *Bl.* [3] 13, 592; *B.* 28 Ref., 851). — Flüssig. Kp: 218—219°; $D^{19,5}$: 1,2406 (H.). — Zerfällt mit NaI in methylalkoh. Lösung unter Bildung von NaCl in Äthylenjodhydrin und Methylal (Henry, Dewael, *C.* 1902 II, 928).

Formaldehyd-dipropyl-acetal, Methylenglykol-dipropyläther $C_7H_{16}O_2 = CH_2(O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Methylenchlorid und Natriumpropylat (Arnhold, *A.* 240, 199). — Flüssig. Kp: 137,2° (korr.); D^{20}: 0,8345 (A.). Kp: 140,5°; D^{11}_4: 0,827; n^{19}: 1,391 (Favre, *Bl.* [3] 11, 881). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 1083,07 Cal. (Delépine, *C. r.* 131, 685).

Formaldehyd-bis-[β-chlorpropyl]-acetal, Methylenglykol-bis-[β-chlorpropyl]-äther $C_7H_{14}O_2Cl_2 = CH_2(O \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von HCl-Gas auf eine wäßr. Lösung von Formaldheyd und β-Chlorpropylalkohol $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot OH$ (Stappers, *C.* 1905 I, 921; *R.* 24, 259). — Kp_{760}: 228°. D^{20}: 1,145.

Formaldehyd-bis-[γ-chlorpropyl]-acetal, Methylenglykol-bis-[γ-chlorpropyl]-äther $C_7H_{14}O_2Cl_2 = CH_2(O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl)_2$. *B.* Man sättigt ein abgekühltes Gemisch aus Formaldehyd und $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ mit HCl-Gas und behandelt das Produkt mit $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (Henry, *B.* 28 Ref., 851). — Flüssig. Kp: 255—258°. D^0: 1,1631.

Formaldehyd-bis-[β.γ-dichlorpropyl]-acetal, Methylenglykol-bis-[β.γ-dichlorpropyl]-äther $C_7H_{12}O_2Cl_4 = CH_2(O \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl)_2$. *B.* Durch Einw. von HCl-Gas auf eine wäßr. Lösung von Formaldehyd und Dichlorpropylalkohol $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot OH$ (Stappers, *C.* 1905 I, 922; *R.* 24, 263). — Flüssig. D^{20}: 1,370.

Formaldehyd-diisopropyl-acetal, Methylenglykol-diisopropyläther $C_7H_{16}O_2 = CH_2[O \cdot CH(CH_3)_2]_2$. Kp: 118,5° (korr.); spez. Gew.: 0,831 bei 20° (Arnhold, *A.* 240, 199).

Formaldehyd-bis-[chlorisopropyl]-acetal, Methylenglykol-bis-[chlorisopropyl]-äther $C_7H_{14}O_2Cl_2 = CH_2[O \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2Cl]_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$ und einer kalten wäßr. Lösung von CH_2O (1 Mol.-Gew.) mit HCl-Gas (Stappers, *C.* 1905 I, 921). Bei gelindem Kochen von Polyoxymethylen mit 2 Mol.-Gew. $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$ in Gegenwart von etwas wasserfreiem Eisenchlorid (Stappers, *C.* 1905 I, 921; *R.* 24, 259). — Flüssigkeit von schwachem Geruch und bitterem, sehr scharfem Geschmack. Kp_{760}: 227—228°. D^{20}: 1,150. Unlöslich in Wasser.

Formaldehyd-bis-[asymm. dichlorisopropyl]-acetal $C_7H_{12}O_2Cl_4 = CH_2[O \cdot CH(CH_3) \cdot CHCl_2]_2$. *B.* Aus Polyoxymethylen und $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CHCl_2$ in Gegenwart von $ZnCl_2$ (Wohl, *B.* 41, 3607). — Flüssig. $Kp_{0,2}$: 81°.

Formaldehyd-bis-[symm. dichlorisopropyl]-acetal $C_7H_{12}O_2Cl_4 = CH_2[O \cdot CH(CH_2Cl)_2]_2$. *B.* Aus Polyoxymethylen und $CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$ bei Gegenwart von etwas Eisenchlorid (Stappers, *C.* 1905 I, 921; *R.* 24, 261). — Monokline (Kaisin, *R.* 24, 262; *C.* 1905 I, 922; II, 884) Krystalle. F: 51°. Kp_{767}: 220°. Leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform, sehr wenig in Ligroin, unlöslich in Wasser.

Formaldehyd-bis-[trichlorisopropyl]-acetal $C_7H_{10}O_2Cl_6 = CH_2[O \cdot CH(CH_3) \cdot CCl_3]_2$. *B.* Aus Polyoxymethylen und $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$ in Gegenwart von $ZnCl_2$ (Henry, *C.* 1905 I, 1697; *R.* 24, 345). — Zähe Flüssigkeit von starkem Geruch und bitterem Geschmack. Kp_{70}: 203—205°; Kp_{760}: 290°. D^{20}: 1,481. Unlöslich in Wasser. n: 1,4993.

Formaldehyd-di-n-butyl-acetal, Methylenglykol-di-n-butyläther $C_9H_{20}O_2 = CH_2(O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Polyoxymethylen auf eine siedende ätherische Lösung von Propylmagnesiumbromid, neben n-Butylalkohol (Dupont, *C. r.* 148, 1523). — F: —61,5°. Kp: 180—181°.

Formaldehyd-diisobutyl-acetal, Methylenglykol-diisobutyl-äther $C_9H_{20}O_2 = CH_2[O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. Flüssig. Kp: 164,3° (korr.); spez. Gew.: 0,825 bei 20° (Arnhold, *A.* 240, 199). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 1391,57 Cal. (Delépine, *C. r.* 131, 685). — Wird durch Erwärmen mit Schwefelsäure leicht zersetzt (Gorbow, Kessler, *Ж.* 19, 455).

Formaldehyd-diisoamyl-acetal, Methylenglykol-diisoamyl-äther $C_{11}H_{24}O_2 = CH_2[O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. Kp: 207,3° (korr.); spez. Gew.: 0,835 bei 20° (ARNHOLD, *A.* 240, 200). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 1704,12 Cal. (DELÉPINE, *C. r.* 131, 685).

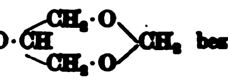
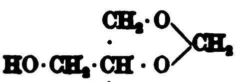
Formaldehyd-di-inakt. amyl-acetal, Methylenglykol-di-inakt. amyl-äther $C_{11}H_{24}O_2 = CH_2[O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3]_2$. *B.* Neben inakt. Amylalkohol aus sek.-Butylmagnesiumbromid und Polyoxymethylen (FREUNDLER, DAMOND, *C. r.* 141, 831; *Bl.* [3] 35, 110). — Flüssig. Kp: 205°.

Formaldehyd-dioctyl-acetal, Methylenglykol-dioctyl-äther $C_{17}H_{36}O_2 = CH_2(O\cdot C_8H_{17})_2$. Flüssig. Siedet unzersetzt oberhalb 360°; spez. Gew.: 0,846 bei 20° (ARNHOLD, *A.* 240, 200).

Formaldehyd-diallyl-acetal, Methylenglykol-diallyl-äther $C_7H_{12}O_2 = CH_2(O\cdot CH_2\cdot CH:CH_2)_2$. *B.* Man erhitzt Polyoxymethylen mit 2 Mol.-Gew. Allylalkohol unter Zusatz von 2% sublimiertem Eisenchlorid (TRILLAT, CAMBIER, *Bl.* [3] 11, 757). — Flüssig. Kp: 138—139°. D^{14}: 0,8948.

Formaldehyd-bis-[allylomethyl]-acetal $C_9H_{16}O_2 = CH_2[O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2]_2$. *B.* Bei der Einw. von Allylbromid auf ein Gemisch von Magnesium und Polyoxymethylen in Gegenwart von Äther, neben Allylcarbinol und Diallyl (PARISELLE, *C. r.* 148, 849). — Kp: 175—177°.

Heterocyclische Formaldehydderivate von Diolen (Glykolen) (z. B. Glykolformal) s. Syst. No. 2668.

Monoformaldehydderivat des Glycerins $C_4H_8O_3$ = HO· bezw.  s. Syst. No. 2691.

Methylenglykol-bis-[β.γ-dioxypropyl]-äther, Methylenglykol-bis-glycerin-äther $C_7H_{16}O_6 = CH_2[O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH]_2$. *B.* Aus CH_2Cl_2 und $HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot ONa$ bei 100° (HÖLAND, *A.* 240, 241). — Sirup. Nicht destillierbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

Heterocyclische Formaldehydderivate von Tetrolen (Erythritdiformal, Pentaerythritdiformal) s. Syst. No. 3008.

Heterocyclische Formaldehydderivate von Pentolen und Hexolen (Adonitdiformal, Rhamnitdiformal, Dulcitdiformal, Iditdiformal) s. Syst. No. 3009.

Heterocyclische Formaldehydderivate von Hexolen (Mannittriformal, Sorbittriformal) s. Syst. No. 3031.

Anhydroenneaheptitdiformal $C_{11}H_{18}O_6 = C_9H_{14}O_6(CH_2)_2$ s. Syst. No. 3030.

Formaldehyd-methyl-methoxymethyl-acetal, Bis-[methoxymethyl]-äther $C_4H_{10}O_3 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus symm. Dichlordimethyläther $CH_2Cl\cdot O\cdot CH_2Cl$ und Natriummethylat (DESCUDÉ, *C. r.* 138, 1705). — Kp: 106—108°. D_{15}^{15}: 0,959. Explodiert im Gemisch mit Sauerstoff bei Rotglut heftig.

Bis-[äthoxymethyl]-äther $C_6H_{14}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus symm. Dichlordimethyläther und Natriumäthylat, neben Formaldehyddiäthylacetal (DESCUDÉ, *C. r.* 138, 1704; vgl. COOPS, *R.* 20, 284; LITTERSCHEID, THIMME, *A.* 334, 27). — Flüssig. Kp: 140°. D_4^0: 0,90781. Löslich in den organischen Lösungsmitteln; löslich in ca. 10 Tln. Wasser. Wird aus der wäßr. Lösung durch ätzende und kohlensaure Alkalien wieder gefällt. n_D: 1,38732. — Explodiert mit Sauerstoff bei Rotglut. Wird durch verd. Mineralsäuren in Alkohol und Formaldehyd gespalten. Ist gegen wäßr. Alkalien selbst in der Hitze beständig.

b) Kuppelungsprodukte des Formaldehyds mit Wasserstoffsuperoxyd, Oxyden des Schwefels und anderen anorganischen Sauerstoffsäuren.

Diformalperoxydhydrat („Hexaoxymethylenperoxyd") $C_2H_6O_4 = HO\cdot CH_2\cdot O\cdot O\cdot CH_2\cdot OH$. Zur Konstitution vgl.: NEF, *A.* 298, 292, 328; BAEYER, VILLIGER, *B.* 33, 2485. — *B.* Bei der Oxydation von Ätherdampf durch Luft an einem glühenden Platinblech

(LEGLER, A. 217, 382; B. 18, 3343). — Krystalle. F: 51°. Löst sich in Wasser, Alkohol, Äther und $CHCl_3$. — Scheidet aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod ab. MnO_2 und PbO_2 entwickeln Sauerstoff und erzeugen Ameisensäure. Aus ammoniakalischer Bleilösung wird durch Diformalperoxydhydrat Bleisuperoxyd gefällt. Mit Natronlauge entstehen Ameisensäure und Wasserstoff. Verpufft in Ammoniakgas; mit wäßrigem Ammoniak entstehen Hexamethylentetramin $C_6H_{12}N_4$, Ameisensäure, Sauerstoff und eine Verbindung $C_6H_{12}O_6N_2$ (s. Syst. No. 4669). Beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure werden Formaldehyd und Ameisensäure gebildet.

Formaldehydsulfoxylsäure, Rongalitsäure $CH_4O_3S = HO\cdot CH_2\cdot O\cdot SOH$. Zur Bezeichnung „Rongalitsäure" vgl.: BINZ, ISAAC, B. 41, 3381. — Die Säure ist in freiem Zustande nicht bekannt. Für ihre Salze wurden folgende *Bildungsweisen* gefunden: Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. formaldehydschwefligsaurem Natrium mit 1 Mol.-Gew. Zinkstaub und der erforderlichen Menge Essigsäure (REINKING, DEHNEL, LABHARDT, B. 38, 1072, 1077; vgl. Bad. Anilin- und Sodaf., D. R. P. 165807; C. 1906 I, 422). Bei der Einw. von Zinkstaub und schwefliger Säure auf Formaldehyd in Gegenwart von Wasser (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 199618, 202825; C. 1908 II, 358, 1477). Aus Formaldehyd, Zinkstaub und neutralen schwefligsauren Salzen, wie Zinksulfit, Ammoniumsulfit, bei 100° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 194052; C. 1908 I, 1222) oder sauren schwefligsauren Salzen, wie Natrium- oder Zinkdisulfit, in der Siedehitze (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 202242; C. 1908 II, 1395). Das aus Natriumhydrosulfit und Formaldehyd entstehende Formaldehyd-hydrosulfit läßt sich durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser oder verdünntem Alkohol in formaldehydschwefligsaures Natrium und formaldehydsulfoxylsaures Natrium zerlegen (BAUMANN, THESMAR, FROSSARD, C. 1905 I, 795; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 168729; C. 1906 I, 1470). Beim Schütteln von 1 Mol.-Gew. Natriumhydrosulfitlösung mit 1 Mol.-Gew. Natronlauge und 1 Mol.-Gew. Formaldehyd; das gleichzeitig entstehende neutrale Natriumsulfit wird durch Alkohol ausgefällt (BAZLEN, B. 38, 1064, vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 180529; C. 1907 I, 682). Beim Kochen von Formaldehydhydrosulfit mit Zinkstaub und Essigsäure (R., D., L., B. 38, 1072; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 165807; C. 1906 I, 422). Ein schwer lösliches Zinksalz entsteht aus Formaldehydzinkhydrosulfit beim Behandeln mit Soda (Höchster Farbw., D. R. P. 172217; C. 1906 II, 723), sowie in der Wärme mit Zinkhydroxyd oder -carbonat (Höchster Farbw., D. R. P. 187494; C. 1907 II, 1130). Das Natriumsalz entsteht aus acetonsulfoxylsaurem Natrium und Formaldehyd (Höchster Farbw., D. R. P. 180832; C. 1907 I, 855). Man reduziert aminomethylschweflige Säure mit Zinkstaub und Säuren zu Aminomethylsulfoxylsäure und behandelt diese mit Formaldehyd (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 214043; C. 1909 II, 1394).

Formaldehydsulfoxylsaures Natrium, „Rongalit C" $NaCH_3O_3S + 2H_2O$ (R., D., L.). Konstitution: $NaS(:O)\cdot O\cdot CH_2\cdot OH + 2H_2O$ oder $(NaO)(HO)SH\cdot O\cdot CH_2\cdot OH + H_2O$ (ORLOW, C. 1906 I, 1519). — Tafelförmige, stark hygroskopische, rhombisch-bipyramidale (OSANN, B. 38, 2290; vgl. GROTH, Chemische Krystallographie, Bd. III [Leipzig 1910], S. 23) Krystalle. Herstellung von losen Krystallen aus der wäßr. Lösung durch Konzentrieren im Vakuum und Zentrifugieren des warmen Krystallbreis: Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 202827; C. 1908 II, 1478. F: 63—64° (B., T., F.), 62° (BAZLEN). Beginnt bei 120° Krystallwasser zu verlieren, bei 125° Formaldehyd und Schwefelwasserstoff zu entwickeln (B., T., F.). 1 l Wasser löst 500—600 g Salz (OSANN, B. 38, 2290). 1000 Mol. Wasser lösen bei 25,5° 120 Mol. Salz (E. v. MEYER, J. pr. [2] 77, 64). Ziemlich löslich in verd. Alkohol, unlöslich in absol. Alkohol, Äther, Benzol, CS_2 (B., T., F.). — Reduziert Indigocarminlösung erst in der Hitze (BAZLEN). Wirkt erst beim Erhitzen oder bei Gegenwart von NH_3 oder Disulfit reduzierend (B., T., F.). Gibt mit Sn und HCl Trithioformaldehyd (FROMM, B. 41, 3416). Beim Einleiten von HCl in eine wäßrige, mit H_2S gesättigte Rongalitlösung entstehen Schwefel, Trithioformaldehyd und ein Gemenge von $C_3H_6S_3$ und $C_3H_6S_4$ (FR., B. 41, 3417). Wird durch Säuren sehr rasch zersetzt (B., T., F.). Alkalien spalten bei mäßiger Wärme rasch in Formaldehyd und Hydrosulfit (B., T., F.). Einw. von NH_3: R., D., L., B. 38, 1079; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 185689; C. 1907 II, 760. Reagiert mit NH_4Cl und Formaldehyd unter Bildung einer Verbindung $C_5H_{12}O_5N_2S_2$ (?) (BINZ, ISAAC, B. 41, 3381). Gibt beim Kochen der natronalkal. Lösung mit Benzylchlorid in Alkohol eine Verbindung $C_{15}H_{16}O_2S$ (Krystalle aus Alkohol; F: 80—81°), die beim Kochen mit HCl in Eisessig Benzylchlorid, Formaldehyd und Benzylsulfinsäure bezw. Dibenzyldisulfoxyd und mit Brom in Chloroform Benzolsulfonsäurebromid und Benzylbromid, neben anderen Produkten, liefert (FROMM, B. 41, 3418). Reagiert mit Anilin unter Bildung von methylanilin-ω-sulfoxylsaurem Natrium (R., D., L., B. 38, 1078; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 185689; C. 1907 II, 760). Beim Erwärmen mit salzsaurem Dimethylanilin und Formaldehyd entsteht Tetramethyldiamino-phenylbenzylsulfon (Syst. No. 1855) (BINZ, ISAAC, B. 41, 3386). — Findet als Ätzmittel im Kattundruck Verwendung.

Das Zinksalz (krystallinisch, schwer löslich in Wasser, an der Luft beständig) hat, in der Kälte dargestellt, die Zusammensetzung $ZnCH_4O_4S+2H_2O$ und, in der Wärme dargestellt, die Zusammensetzung $Zn_2C_3H_8O_7S_2$ (BAZLEN, *B*. 42, 4637, Anm. 1).

Verbindung $C_3H_{12}O_5N_2S_2$ (?). *B*. Aus Rongalit, NH_4Cl und Formaldehyd (BINZ, ISAAC, *B*. 41, 3383). — Weißes Pulver. Leicht löslich in Wasser unter Zers. — Reduziert in der Wärme Indigcarminlösung. Gibt beim Erhitzen mit wäßr. Alkohol aminomethylschweflige Säure.

Formaldehyd-Hydrosulfit, „Hydrosulfit N. F", „Hyraldit" $(CH_2O)_2+Na_2S_2O_4+$ Wasser. Konstitution: BUCHERER, SCHWALBE, *Z. Ang*. 17, 1450; *B*. 39, 2814; BAUMANN, THESMAR, FROSSARD, *C*. 1905 I, 795; PRUD'HOMME, *Bl*. [3] 33, 129; BERNTHSEN, *B*. 38, 1048; BAZLEN, *B*. 38, 1057; REINKING, DEHNEL, LABHARDT, *B*. 38, 1069. — *B*. Aus Natriumhydrosulfit und Formaldehyd in neutraler Lösung (BUCHERER, SCHWALBE, *Z. Ang*. 17, 1449; BAUMANN, FROSSARD, THESMAR, *C*. 1905 I, 795; BAZLEN, *B*. 38, 1065; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 165280; *C*. 1905 II, 1752). Bei der Reduktion von 2 Mol.-Gew. formaldehydschwefligsaurem Natrium mit 1 At.-Gew. Zinkstaub und der entsprechenden Menge Säure (REINKING, DEHNEL, LABHARDT, *B*. 38, 1070; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 165280; *C*. 1905 II, 1752). Man läßt formaldehydschweflige Säure mit Wasser und Zinkstaub unter Kühlung nur so lange reagieren, als noch keine nennenswerte Ausscheidung von formaldehydsulfoxylsaurem Zink erfolgt, und setzt das erhaltene Zinksalz in Wasser mit Soda um (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 214041; *C*. 1909 II, 1394). — Nadeln. Läßt sich durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser oder verdünntem Alkohol in formaldehydschwefligsaures Natrium und formaldehydsulfoxylsaures Natrium zerlegen (B., T., F., *C*. 1905 I, 795; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 168729; *C*. 1906 I, 1470). Gibt mit Ammoniak ein Gemisch von aminomethylschwefligsaurem Natrium $H_2N\cdot CH_2\cdot O\cdot SO_2Na$ und einem Salz $N(CH_2\cdot O\cdot SONa)_3+2H_2O$ (?) (R., D., L., *B*. 38, 1079). Läßt sich durch Einw. von Anilin in Methylanilin-ω-schwefligsäure $C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot O\cdot SO_2H$ und Methylanilin-ω-sulfoxylsäure $C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot O\cdot SOH$ überführen (R., D., L., *B*. 38, 1078; vgl. BUCH., SCHW., *Z. Ang*. 17, 1450). — Findet als Ätzmittel im Kattundruck Verwendung. — Titration des technischen Hydrosulfits N. F. mit H_2SO_4 und Jodlösung: BUCH., SCHW., *B*. 39, 2820.

Formaldehydschweflige Säure, O-Methylolâther der schwefligen Säure $CH_4O_4S=HO\cdot CH_2\cdot O\cdot SO_2H$. Zur Konstitution vgl. GLIMM, Inaugural-Dissertation, Freiburg i. Br. [1902], sowie ferner: KNOEVENAGEL, LANGE, *B*. 37, 4060; REINKING, DEHNEL, LABHARDT, *B*. 38, 1070. — Elektrische Leitfähigkeit: KERP, BAUR, *C*. 1907 II, 970. — Natriumsalz $NaCH_3O_4S$. *B*. Aus Polyoxymethylen oder einer wäßr. Lösung von Formaldehyd mit $NaHSO_3$ und Weingeist (KRAUT, *A*. 258, 105). Krystallisiert aus Wasser und Alkohol in monoklinen (BUCHRUCKER, *A*. 258, 108) Tafeln von der Zusammensetzung $NaCH_3O_4S+H_2O$, bisweilen in Nadeln von der Zusammensetzung $(NaCH_3O_4S)_2+H_2O$ (K.). 1000 Mol. Wasser lösen bei 25,5° 146 Mol. des Salzes $NaCH_3O_4S+H_2O$ (E. v. MEYER, *J. pr*. [2] 77, 64). Sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in Methylalkohol (K.). Liefert mit Zinkstaub und Säure reduziert je nach der Menge des Reduktionsmittels Formaldehydhydrosulfit oder formaldehydsulfoxylsaures Natrium (R., D., L., *B*. 38, 1070; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 165807; *C*. 1906 I, 422). Über die Dissoziation in Formaldehyd und Disulfit in wäßr. Lösung vgl.: KERP, *C*. 1904 II, 57; AUERBACH, *B*. 38, 2836. Scheint gegen kalte verdünnte Natronlauge beständig zu sein (BUCHERER, SCHWALBE, *B*. 39, 2818). Spaltet beim Kochen mit Natronlauge Formaldehyd ab (BUCH., SCHW.). Gibt in wäßr. Lösung mit Anilin die Verbindung $C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot O\cdot SO_2Na$ (BUCH., SCHW., *B*. 39, 2798, vgl. R., D., L., *B*. 38, 1078). Gibt in wäßr. Lösung beim Erwärmen mit Monomethylanilin die Verbindung $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot SO_2Na$ (KNOEVENAGEL, D. R. P. 153193; *C*. 1904 II, 575). — Kaliumsalz KCH_3O_4S. *B*. Analog dem Natriumsalz. Monokline (B., *A*. 258, 107), dünne Tafeln (K.). — Cuprisalz. *B*. Man läßt durch 40%igen Formaldehyd, der Kupferhydroxyd oder Kupferhydrocarbonat enthält, SO_2 streichen (MALVEZIN, *Bl*. [4] 5, 1096). Nur in Lösung erhalten. Verwendung als Mittel gegen Pflanzenkrankheiten: M.

Oxymethansulfonsäure $CH_4O_4S=HO\cdot CH_2\cdot SO_3H$. Zur Konstitution vgl. REINKING, DEHNEL, LABHARDT, *B*. 38, 1071. — *B*. Aus Methylschwefelsäure in Schwefelsäuremonohydrat mittels Schwefelsäureanhydrids (MAX MÜLLER, *B*. 6, 1031) oder einer rauchenden Schwefelsäure von etwa 50% Anhydridgehalt (R., D., L.). — Nadeln (aus Wasser) (R., D., L.). — NH_4-Salz. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (M. M.). — $NaCH_3O_4S$. Nadeln mit 1 Mol. Wasser (aus Wasser) (R., D., L.). Verliert beim Trocknen das Wasser. Wird weder beim Kochen mit Säuren oder Alkalien, noch beim Behandeln mit Zinkstaub und Säure verändert. — Kaliumsalz. Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser; unlöslich in Alkohol (M. M.). — Bariumsalz. Tafeln (M. M.)

Methandisulfonsäure, Methionsäure $CH_4O_6S_2 = CH_2(SO_3H)_2$. *B.* Entsteht in kleiner Menge bei der Einw. von Schwefelsäureanhydrid auf Äther (LIEBIG, *A.* 13, 35; WETHERILL, *A.* 66, 122; STRECKER, *A.* 100, 199) oder auf Diäthylsulfat (HÜBNER, *A.* 223, 208). Beim Erhitzen von Sulfoessigsäure, Acetamid oder Acetonitril mit rauchender Schwefelsäure (BUCKTON, HOFMANN, *A.* 100, 133). Man setzt Essigsäure mit Chlorsulfonsäure unter Kühlung um und erhitzt das Reaktionsgemisch dann auf 140° (BAUMSTARK, *A.* 140. 82); daneben entsteht Sulfoessigsäure. Beim Erhitzen von Milchsäure mit rauchender Schwefelsäure (STRECKER, *A.* 118, 290). Beim Erhitzen einer Lösung von neutralem Kaliumsulfit mit Chloroform auf 180° oder mit Jodoform auf 150° (STRECKER, *A.* 148, 92). Beim Erhitzen von trichlormethansulfonsaurem Kalium mit Kaliumsulfit und etwas Wasser auf 120—130° (RATHKE, *A.* 161, 152). Entsteht in kleiner Menge beim Kochen von 1.1.2-Trichlor- oder 1.1.2-Tribrom-äthan mit einer konzentrierten Lösung von neutralem Ammoniumsulfit neben äthantrisulfonsaurem Ammonium (MONARI, *B.* 18, 1349). Bei der Reduktion von jod- oder dijod-methandisulfonsaurem Kalium mit Natriumamalgam (v. PECHMANN, MANCK, *B.* 28, 2379). Durch Einw. von Alkalien auf Acetaldehyddisulfonsäure $OHC\cdot CH(SO_3H)_2$ (aus Acetylen und Schwefelsäure), neben Ameisensäure (SCHRÖTER, *B.* 31, 2190). Aus Methylenrhodanid durch Hypochlorite (OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* 126, 838). Bei der Oxydation von $H_2C{<}{\scriptstyle S \atop S}{>}CS$ (s. Syst. No. 2738) mittels rauchender Salpetersäure (HUSEMANN, *A.* 126, 293). — *Darst.* Durch Erhitzen von 2 Vol. Acetamid und 3 Vol. rauchender Schwefelsäure bis zum Entweichen von schwefliger Säure (BUCKTON, HOFMANN, *A.* 100, 133). Man erhitzt Milchsäure oder milchsaures Calcium mit rauchender Schwefelsäure bis zur Entwicklung von schwefliger Säure; man sättigt dann mit $BaCO_3$ (STRECKER, *A.* 118, 291). Man leitet Acetylen in warme, rauchende Schwefelsäure, gießt vorsichtig in viel kaltes Wasser, neutralisiert mit Baryt in der Wärme bis zur alkalischen Reaktion und extrahiert den Bariumsalzniederschlag mit viel heißem Wasser; beim Erkalten krystallisiert das Bariumsalz (SCHRÖTER, *A.* 303, 117). Man leitet Acetylen in 80%ige rauchende Schwefelsäure unter Eiskühlung, gießt die erhaltene sirupöse Flüssigkeit in Eiswasser, übersättigt die wäßr. Lösung mit Bariumcarbonat und etwas Ätzbaryt, erwärmt unter Einleiten von Kohlensäure, filtriert den Niederschlag ab und zieht ihn mit Wasser aus (MUTHMANN, *B.* 31, 1880).

Sehr zerfließliche Krystallnadeln. — Ist sehr beständig gegen Hitze und die Einw. von Säuren oder Alkalien (SCHRÖTER, HERZBERG, *B.* 38, 3390). Wird von Salpetersäure und Chlor nicht angegriffen (B., H., *A.* 100, 137). Gibt mit Phosphorpentachlorid Methionsäurediohlorid (SCHR., H.; BAYER & Co., D. R. P. 171935; *C.* 1906 II, 572). Beim Erhitzen von Methionsäure mit Methylalkohol auf 120° unter Druck entsteht Dimethyläther (SCHRÖTER, SONDAG, *B.* 41, 1921). In ähnlicher Weise entsteht aus Äthylalkohol Diäthyläther.

$(NH_4)_2CH_2O_6S_2$. Monokline (ZIRNGIEBL, *B.* 31, 1883; *Z. Kr.* 36, 138) Prismen. D: 1,8330. Mäßig löslich in kaltem Wasser (BUCKTON, HOFMANN, *A.* 100, 139). — $Na_2CH_2O_6S_2 + 3H_2O$. Rhomboedrische Krystalle (MONARI, *B.* 18, 1349). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 107. — $K_2CH_2O_6S_2$. Monokline (ZIRNGIEBL, *B.* 31, 1883; *Z. Kr.* 36, 139) Tafeln und Säulen. Löslich in 14 Tln. Wasser von 22° (B., H., *A.* 100, 140). — $CuCH_2O_6S_2 + 5H_2O$. Blaue Säulen (STRECKER, *A.* 100, 203). — $Ag_2CH_2O_6S_2$. Blätter (STRECKER, *A.* 100, 204). — $BaCH_2O_6S_2 + 2H_2O$. Rhombische (ZIRNGIEBL, *B.* 31, 1882; *Z. Kr.* 36, 117, 141) Tafeln. 100 Tle. Wasser von 15° lösen 0,387 Tle. wasserfreies Salz (MUTHMANN, *B.* 31, 1881). Zersetzt sich oberhalb 140° (STRECKER, *A.* 100, 200). — $PbCH_2O_6S_2 + 2H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (STRECKER, *A.* 100, 202). Gibt beim Kochen mit $Pb(OH)_2$ ein basisches Bleisalz.

Methionsäure-dimethylester $C_3H_8O_6S_2 = CH_2(SO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Silbermethionat und CH_3I in Chloroform oder Benzol (SCHRÖTER, HERZBERG, *B.* 38, 3391). — Nadeln. F: 47°. Im Vakuum unter geringer Zersetzung destillierbar. — Wird von kaltem Wasser teilweise, von heißem Wasser vollständig verseift. Setzt sich mit Kalium in Äther oder Benzol zu einer Verbindung $CHK(SO_2\cdot CH_3)_2$ um, die mit Alkyljodiden die Ester der Säuren $R\cdot CH(SO_3H)_2$ liefert.

Methionsäure-dichlorid $CH_2O_4Cl_2S_2 = CH_2(SO_2Cl)_2$. *B.* Aus Methionsäure und Phosphorpentachlorid (SCHRÖTER, HERZBERG, *B.* 38, 3391; BAYER & Co., D. R. P. 171935; *C.* 1906 II, 572). — Bei tiefer Temperatur erstarrendes Öl. Kp_{10}: 135°. D^{22}: 1,821. — Wandelt sich zuweilen in eine bei ca. 60° schmelzende Modifikation um, die beim Destillieren das niedrig schmelzende Öl zurückliefert. Bei der Einw. von warmem Wasser, sowie von Alkoholen wird Methionsäure erhalten. Gibt in Benzol oder Chloroform mit Anilin Methionsäuredianilid.

Methylensulfat (Schwefelsäuremethylal) $CH_2O_4S = CH_2{<}{\scriptstyle O \atop O}{>}SO_2$. *Darst.* Trocknes Polyoxymethylen wird in kleinen Portionen zu rauchender Schwefelsäure (50% SO_3) gegeben, bis die Säure nicht mehr raucht (DELÉPINE, *C. r.* 129, 831). — Weißes, geruchloses

Pulver. Schmilzt bei ca. 155° (unter Entwicklung von SO_2, CO und SO_3). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, löslich in Aceton, schwer in siedendem Paraldehyd. Molekulare Verbrennungswärme: 141,5 Cal. — Beim Erhitzen mit Alkoholen auf 60—70° entstehen das Formal und der Schwefelsäureester des betreffenden Alkohols.

Verbindung $(C_3H_6O)_n$. *B.* Beim Erhitzen von Methylensulfat auf 200° im Rohr (DELÉPINE, *C. r.* 129, 832).

Formaldehydthioschwefelsäure $CH_4O_4S_2 = HO \cdot CH_2 \cdot S \cdot SO_3H$. *B.* Aus Natriumthiosulfat, Formaldehyd und HCl (O. SCHMIDT, *B.* 39, 2415; 40, 865, 1483). — Nur in saurer Lösung erhalten. Diese Lösung scheidet nach stundenlangem Stehen oder beim Kochen Trithioformaldehyd ab. Bildet ein Salz mit Anhydroformaldehyddimethyl-p-phenylendiaminmercaptan $(CH_3)_2N \cdot C_6H_3(SH) \cdot N:CH_2$ (Syst. No. 1854).

Methan-diselenonsäure $CH_4O_6Se_2 = CH_2(SeO_3H)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Methylenbisselenocyanid $CH_2(SeCN)_2$ mit starker Salpetersäure (PROSKAUER, *B.* 7, 1281). — Das Bariumsalz ist schwer löslich, das Blei- und Silbersalz unlöslich.

c) *Kuppelungsprodukte des Formaldehyds mit Halogenwasserstoffsäuren.*

Formaldehyd-hydrochlorid, Chlormethylalkohol $CH_3OCl = CH_2Cl \cdot OH$. Kritik älterer Angaben über ein aus Formaldehyd (bezw. Polyoxymethylen) und Chlorwasserstoff erhaltenes, als Chlormethylalkohol angesehenes Produkt: LITTERSCHEID, *A.* 316, 171 ff.; COOPS, *R.* 20, 267; LITTERSCHEID, THIMME, *A.* 334, 1.

Methyläther des Formaldehyd-hydrochlorids, Methyl-chlormethyl-äther, Monochlordimethyläther, Chlormethyläther $C_2H_5OCl = CH_2Cl \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Zusammenbringen von Chlor mit überschüssigem $(CH_3)_2O$ im diffusen Tageslicht (FRIEDEL, *Bl.* [2] 28, 171; KLEBER, *A.* 246, 97). Durch Einleiten von HCl-Gas in ein Gemisch aus Formaldehyd und Methylalkohol (HENRY, *B.* 26 Ref., 933; FAVRE, *Bl.* [3] 11, 1096). Durch Einw. von HCl-Gas auf käufliche, methylalkoholhaltige Formaldehydlösung, neben Dichlordimethyläther, Dichlortrioxy- und Dichlortetraoxymethylen (LITTERSCHEID, THIMME, *A.* 334, 8). — *Darst.* Man sättigt 320 g Methylalkohol unter Kühlung mit trocknem HCl-Gas, verreibt mit 300 g Polyoxymethylen, erwärmt nach einigem Stehen gelinde bis zum Verschwinden des Polyoxymethylens und destilliert dann durch Steigerung der Temperatur den Chlordimethyläther aus dem Reaktionsprodukt heraus (WEDEKIND, D. R. P. 135310; *C.* 1902 II, 1164; *B.* 36, 1384). Man verreibt Polyoxymethylen mit Methylalkohol, leitet unter Kühlung trocknes HCl-Gas darüber, hebt die obere Schicht ab, trocknet und destilliert (LITTERSCHEID, *A.* 330, 114; HOUBEN, ARNOLD, *B.* 40, 4307). Durch Einleiten von HCl-Gas in eine Lösung von 31,25 g Polyoxymethylen und etwas Natrium in 32 g Methylalkohol unter Kühlung; durch vorheriges Verdünnen der methylalkoh. Lösung mit 50—80 g Benzol wird die Reaktion gemildert; Ausbeute mindestens 66% (REYCHLER, *Bl.* [4] 1, 1195; *C.* 1908 I, 716). — Flüssigkeit. Kp_{760}: 59,5° (FR.). D^{10}: 1,0625 (HENRY). — Wird durch Kochen mit Chlorzink nicht verändert. Gibt bei der Einw. von Zink bei gewöhnlicher Temperatur Methylal, Methyl-β-chloräthyl-äther $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ und Methylchlorid neben harzigen Produkten (FILETI, DE GASPARI, *G.* 27 II, 293). Wird im Halbdunkel bei 12° im wesentlichen zu symm. Dichlordimethyläther chloriert (L., *A.* 330, 115). Beim Schütteln mit Wasser entsteht Formaldehyd, nicht Polyoxymethylen; letzteres entsteht nur, wenn die Hydrolyse sehr langsam und mit unzureichender Menge Wasser erfolgt (W., *B.* 36, 1385). Liefert durch Einw. von Schwefeltrioxyd Chlordimethylsulfat $CH_3 \cdot O \cdot SO_2 \cdot O \cdot CH_2Cl$ (HOU., A.). Ammoniak gibt Hexamethylentetramin (FR.). Bei Erwärmen mit Methylalkohol oder Natriummethylat entsteht Methylal (HENRY). Bei der Einw. von Äthylalkohol entstehen Formaldehydmethyläthylacetal $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ und etwas Formaldehyddiäthylacetal $CH_2(OC_2H_5)_2$ (L., T., *A.* 334, 26). Gibt beim Kochen mit Phenolkalium Methylenglykolmethylphenyläther $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$ (BRESLAUER, PICTET, *B.* 40, 3785); analog wirken andere Phenole bezw. aromatische Oxyaldehyde und Oxysäuren (REYCHLER, *Bl.* [4] 1, 1195; *C.* 1908 I, 716; HOERING, BAUM, D. R. P. 209608; *C.* 1909 I, 1680). Liefert beim Zusammenbringen mit Kaliumacetat Methoxymethyl-acetat $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$; beim Erhitzen mit Bleiformiat entsteht der entsprechende Ameisensäureester (W., *B.* 36, 1385; vgl. FR., *Bl.* [2] 28, 172). Gibt bei der Einw. von CuCN (GAUTHIER, *C. r.* 143, 831; *A. ch.* [8] 16, 306) oder von $Hg(CN)_2$ Methoxyacetonitril, bei der Einw. von AgCN dagegen ein wenig beständiges Carbylamin (SOMMELET, *C. r.* 143, 828; *A. ch.* [8] 9, 497, 498; *Bl.* [4] 1, 372). Gibt mit Natrium-malonsäurediäthylester in Äther β-Methoxymethylmalonsäurediäthylester $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$, neben dem Tetraäthylester der $a.a'$-Dicarboxyglutarsäure (SIMONSEN, *Soc.* 93, 1780). Kondensiert sich mit Natriumacetessigsäureäthylester zu $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (SIMONSEN, STOREY, *Soc.* 95, 2106), mit Kupferacetessigester zu $a.a'$-

Diacetylglutarsäureäthylester $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (SIM., STOR.). Gibt in Benzol mit Rhodankalium bei 110° Isothiocyandimethyläther $CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot N:C:S$ (JOHNSON, GUEST, *Am.* **41**, 340). Chlordimethyläther verhindert die Bildung von Alkylmagnesiumhalogeniden aus Mg und CH_3I bezw. C_2H_5Br in Äther (REYCHLER, *Bl.* [4] **1**, 1198; *C.* **1908** I, 716). Liefert bei der Einw. von Organomagnesiumverbindungen Äther von der Form $R\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$ (HAMONET, *Bl.* [4] **3**, 256); so entsteht mit Phenylmagnesiumbromid Methylbenzyläther (REYCHLER, *Bl.* [4] **1**, 1198; *C.* **1908** I, 716). Bildet mit der Magnesiumverbindung des Acetylens $BrMgC\vdots C\cdot MgBr$ in Äther 1.4-Dimethoxy-butin-(2) $CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot C\vdots C\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$ (GAU., *A. ch.* [8] **16**, 336). — Wirkt heftig auf die Atmungsorgane (REYCHLER). Wirkt desinfizierend (W., *B.* **36**, 1386).

Chlormethyl-äthyl-äther $C_3H_7OCl = CH_2Cl\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Sättigen eines Gemisches aus 40%iger Formaldehydlösung und Alkohol mit Chlorwasserstoff in der Kälte (DE GASPARI, *G.* **27** II, 297). Aus Polyoxymethylen und mit HCl gesättigtem Äthylalkohol (WEDEKIND, D. R. P. 135310; *C.* **1902** II, 1164; *B.* **36**, 1383). — Zur Darst. aus Polyoxymethylen und Alkohol mittels HCl vgl. LITTERSCHEID, *A.* **330**, 122. — Kp: 79° bis 80° (DE G.), 80° (W., *B.* **36**, 1385), ca. 82° (L., *A.* **330**, 123). — Zersetzt sich teilweise beim Destillieren (DE G.). Beim Chlorieren in diffusem Licht entstehen $CH_2Cl\cdot O\cdot CHCl\cdot CH_3$, $CH_2Cl\cdot O\cdot CHCl\cdot CH_2Cl$, $CH_2Cl\cdot O\cdot CHCl\cdot CHCl_2$ und ein bei 205° siedendes Produkt (L., *A.* **330**, 118). Zerfällt bei der Einw. von Wasser unter Bildung von Formaldehyd (W., *B.* **36**, 1384). Reagiert mit den Alkalisalzen aromatischer Oxyverbindungen unter Bildung von Äthern der Form $R\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$; so entstehen mit den Kresolen Verbindungen $CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$ (HOERING, BAUM, D. R. P. 209608; *C.* **1909** I, 1680). Gibt mit Kaliumacetat $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$ (W.; vgl. DE G.); beim Erhitzen mit Bleiformiat entsteht $CHO\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$ (W.). Liefert bei der Einw. von CuCN oder $Hg(CN)_2$ Äthoxyacetonitril (GAUTHIER, *A. ch.* [8] **16**, 302); daneben entsteht bei der Einw. von AgCN ein unbeständiges Carbylamin (SOMMELET, *C. r.* **143**, 828; *A. ch.* [8] **9**, 500; *Bl.* [4] **1**, 374). Reagiert in Gegenwart von Magnesium, das durch $HgCl_2$ aktiviert ist, mit Methyl-n-hexylketon unter Bildung der Verbindung $C_6H_{13}\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot OC_2H_5$ (nach Zersetzung mit Wasser); mit Propionsäureester entsteht in ähnlicher Reaktion die Verbindung $C_2H_5\cdot C(OH)(CH_2\cdot OC_2H_5)_2$; analog reagieren die Ester von C-reicheren aliphatischen Säuren (S., *A. ch.* [8] **9**, 531; *Bl.* [4] **1**, 393). Bildet mit der Magnesiumverbindung des Acetylens $BrMgC\vdots C\cdot MgBr$ in Äther 1.4-Diäthoxybutin-(2) $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot C\vdots C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$ (GAU., *A. ch.* [8] **16**, 339).

Chlormethyl-β-chloräthyläther $C_3H_6OCl_2 = CH_2Cl\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas in ein abgekühltes Gemisch aus Formaldehyd und Äthylenchlorhydrin (HENRY, *Bl.* [3] **13**, 592; *B.* **28** Ref., 851). — *Darst.* In die eiskalte Mischung von Äthylenchlorhydrin und der berechneten Menge Polyoxymethylen leitet man HCl bis zur Lösung des Polyoxymethylens (LITTERSCHEID, *A.* **330**, 120, 126). — Flüssig. Kp: 153° bis 154° (H.). D^{12}: 1,2862 (H.). — Wird von Wasser in Formaldehyd und Äthylenchlorhydrin zerlegt (H.). Spaltet mit $AgNO_3$ in der Kälte nur ein Chloratom ab (L.). Liefert eine Additionsverbindung mit 1 Mol. Pyridin (L.). Liefert mit Äthylenchlorhydrin die Verbindung $CH_2(O\cdot CH_2\cdot CH_2Cl)_2$ (H.).

Chlormethyl-propyl-äther $C_4H_9OCl = CH_2Cl\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von HCl in ein Gemenge aus Formaldehyd und Propylalkohol (FAVRE, *Bl.* [3] **11**, 881, 1097). Aus Polyoxymethylen und Propylalkohol, der mit HCl gesättigt ist, ev. unter Zusatz von Zinkchlorid (WEDEKIND, D. R. P. 135310; *C.* **1902** II, 1164). — Kp: 112,5°; D_4^{22}: 0,985; n: 1,409 (F.).

Chlormethyl-isopropyl-äther $C_4H_9OCl = CH_2Cl\cdot O\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von HCl in ein Gemisch von Formaldehyd und Isopropylalkohol (STAPPERS, *C.* **1905** I, 921; *R.* **24**, 256). — Flüssigkeit von stechendem Geruch. Kp_{760}: 101—102° (korr.). D^{20}: 0,972. Ist an der Luft unbeständig. Wird durch Wasser zersetzt.

Chlormethyl-[chlorisopropyl]-äther $C_4H_8OCl_2 = CH_2Cl\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Einleiten von HCl in ein Gemisch von Formaldehyd und $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl$ (STAPPERS, *C.* **1905** I, 921; *R.* **24**, 258). — Flüssig. Kp_{763}: 162—164°. D^{20}: 1,197. Ist an der Luft und bei Gegenwart von Wasser unbeständig.

Chlormethyl-isobutyl-äther $C_5H_{11}OCl = CH_2Cl\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Kp: 131°; D_4^{22}: 0,947; n: 1,410 (FAVRE, *Bl.* [3] **11**, 881, 1097).

Chlormethyl-isoamyl-äther $C_6H_{13}OCl = CH_2Cl\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Kp: 154°; D_4^{22}: 1,066; n: 1,425 (FAVRE, *Bl.* [3] **11**, 881, 1097).

Bis-[chlormethoxymethyl]-äther, „Dichlortetraoxymethylen" $C_4H_8O_3Cl_2 = (CH_2Cl\cdot O\cdot CH_2)_2O$. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von HCl-Gas auf käufliche (methylalkoholhaltige) und auf reine Formaldehydlösung (LITTERSCHEID, THIMME, *A.* **334**, 8; vgl. auch

HENRY, C. 1906 II, 227; R. 26, 73). — Ist in freiem Zustande nicht bekannt. Wird in Form seiner Additionsverbindung mit Trimethylamin isoliert (vgl. L., A. 334, 18).

Formaldehyd-bis-[chlormethyl]-acetal, symm. Dichlormethylal $C_3H_6O_2Cl_2$ = $CH_2Cl\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2Cl$.

Diese Verbindung entsteht nach DESCUDÉ (C. 1906 II, 226; Bl. [3] 35, 958; vgl. HENRY, C. 1906 II, 227; R. 26, 73) als Nebenprodukt aus Polyoxymethylen und PCl_5 in Gegenwart von wenig Zinkchlorid, sowie bei der Einw. von Polyoxymethylen auf $CH_2Cl\cdot O\cdot CH_2Cl$ (D.). — Flüssig. Kp_{15}: 65—67°; Kp: 166°. D_{11}^{11}: 1,352. Löslich in organischen Mitteln (D.). Zersetzt sich mit Wasser unter Bildung von Ameisensäure und HCl, mit Alkohol unter Bildung von H_2O, HCl und Monochlordimethyläther (D.).

Über ein aus Methylal erhaltenes Chlorierungsprodukt $C_3H_6O_2Cl_2$, dem früher die Formel $CH_2Cl\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2Cl$ zugeschrieben wurde, vgl. S. 574.

Bis-[chlormethyl]-äther, symm. Dichlormethyläther $C_2H_4OCl_2$ = $(CH_2Cl)_2O$. *B.* Bei vorsichtigem Zusammenbringen von Dimethyläther mit Chlor im diffusen Tageslicht (REGNAULT, A. 34, 31). Entsteht neben anderen Körpern beim Einleiten von Chlor in abgekühlten, reinen Methylalkohol (BROCHET, A. ch. [7] 10, 295). Aus Monochlordimethyläther durch Chlorieren bei 12° im Halbdunkel (LITTERSCHEID, A. 330, 115). Durch Einw. von HCl-Gas auf käufliche (methylalkoholhaltige) oder auf reine Formaldehydlösung (LITTERSCHEID, THIMME, A. 334, 13). Bei der Einw. von HCl-Gas auf Polyoxymethylen bei 100° (TISCHTSCHENKO, Ж. 19, 473; B. 20 Ref., 702), bei 130° (GRASSI, MASELLI, G. 28 II, 485), bei 180° (LITTERSCHEID, THIMME, A. 334, 48). Man setzt 1 Mol.-Gew. PCl_5 mit 3 Mol.-Gew. Polyoxymethylen in Gegenwart von etwas $ZnCl_2$ um und destilliert das Reaktionsprodukt unter vermindertem Druck (DESCUDÉ, C. r. 138, 1110; Bl. [3] 35, 956). Bei der Destillation von Chloressigsäure durch ein glühendes Rohr (GRASSI, CRISTALDI, G. 27 II, 502). — Flüssigkeit von erstickendem Geruch. Kp: 105° (REG.; BRO.), 104—106° (GR., MAS.), 103—106° (LIT., A. 330, 115). D^{20}: 1,315 (REG.); D_4^{15}: 1,328 (BRO.). n_D^{15}: 1,435 (BRO.). — Sehr unbeständig gegen feuchte Luft. Wird von Wasser in Chlorwasserstoff und Formaldehyd zerlegt (BRO.; vgl. BUTLEROW, Z. 1865, 619). NH_3 erzeugt Hexamethylentetramin (BRO.). Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Formaldehyd-diäthylacetal und Diäthoxydimethyläther $O(CH_2\cdot OC_2H_5)_2$ (LIT., TH., A. 334, 27). Liefert bei der Einw. von Natriumalkoholaten Verbindungen von der Zusammensetzung $R\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot R$ (DESCUDÉ, C. r. 138, 1704). Bildet Additionsverbindungen mit 2 Mol. einsäuriger Basen (z. B. Pyridin, Strychnin) (LIT., A. 330, 116).

Chlormethansulfonsäure CH_3O_3ClS = $CH_2Cl\cdot SO_3H$. *B.* Aus Trichlormethansulfonsäure beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure oder bei der elektrolytischen Reduktion in saurer Lösung (KOLBE, A. 54, 168). — Stark saurer Sirup. Die Salze krystallisieren. — KCH_2O_3ClS. Nadeln, unlöslich in absolutem Alkohol. — $Pb(CH_2O_3ClS)_2 + H_2O$. Nadeln.

Monochlor-dimethyl-sulfat, Methyl-[chlormethyl]-sulfat $C_2H_5O_4ClS$ = $CH_2Cl\cdot O\cdot SO_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Leiten von Schwefeltrioxyd über Monochlordimethyläther unter starker Kühlung (HOUBEN, ARNOLD, B. 40, 4308). — Flüssig. Kp_{18}: 92°. D^{18}: 1,473. — An der Luft ziemlich beständig. Zersetzt sich mit Wasser in der Kälte langsam, in der Wärme schnell zu Methylschwefelsäure, Formaldehyd und HCl (H., A., B. 40, 4309). Liefert durch Einw. von NH_3 in Äther Hexamethylentetramin, Methylaminhydrochlorid und $(NH_4)_2SO_4$ (H., A., B. 41, 1575). Mit Diäthylamin entsteht je nach den Bedingungen Chlormethyldiäthylamin oder Tetraäthylmethylendiamin (H., A., B. 41, 1575). Bei der Einw. auf Anilin bildet sich Diphenylmethylendiamin $C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$; entsprechende Verbindungen erhält man mit Derivaten des Anilins (H., A., B. 41, 1577).

Methyläther des Formaldehyd-hydrobromids, Methyl-brommethyl-äther, Monobromdimethyläther, Brommethyläther C_2H_5OBr = $CH_2Br\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von HBr in ein Gemisch aus Formaldehyd und Methylalkohol (HENRY, B. 26 Ref., 933). Durch Behandeln des Monochlordimethyläthers mit HBr-Gas (HAMONET, C. r. 138, 814; Bl. [4] 3, 256). — Flüssig. Kp: 87°; $D^{12,3}$: 1,531 (HENRY). — Liefert bei der Einw. von Organomagnesiumverbindungen Äther von der Zusammensetzung $R\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$ (HAM.).

Brommethyl-isoamyl-äther $C_6H_{13}OBr$ = $CH_2Br\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von HBr auf ein äquimolekulares Gemisch von Isoamylalkohol und Formaldehyd in 40%iger Lösung (HAMONET, C. r. 138, 814; Bl. [4] 3, 256). Durch Behandeln von Chlormethyl-isoamyl-äther mit HBr-Gas (H.). — Kp_{18}: 74—76°. Liefert bei der Einw. von Organomagnesiumverbindungen Äther von der Zusammensetzung $R\cdot CH_2\cdot O\cdot C_5H_{11}$.

Bis-[brommethyl]-äther, symm. Dibrommethyläther $C_2H_4OBr_2$ = $(CH_2Br)_2O$. *B.* Beim Überleiten von trocknem HBr über festes Polyoxymethylen (TISCHTSCHENKO, Ж. 19,

472; *B.* 20 Ref., 702; HENRY, *B.* 27 Ref., 336). — Flüssigkeit, die an der Luft raucht und die Augen zu Tränen reizt. Erstarrt im Kältegemisch. F: —34° (HENRY). Kp: 148,5—151,5° (TISCH.), 154—155° (i. D.) (HENRY). D^{20}: 2,2013 (HENRY). — Wird von Wasser in HBr und Formaldehyd zerlegt (TISCH.). Gibt mit Methylalkohol Methylal (HENRY). Beim Erhitzen mit Polyoxymethylen und Wasser auf 140° entstehen CH_2Br und Ameisensäure (TISCH.).

Methyl-jodmethyläther, Monojoddimethyläther, Jodmethyläther $C_2H_5OI = CH_2I\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von HI in ein Gemisch aus Formaldehyd und Methylalkohol (HENRY, *B.* 26 Ref., 934). — Flüssig. Kp: 123—125°. $D^{11,3}$: 2,0249. — Zerfällt allmählich in CH_3I und Polyoxymethylen.

Bis-[jodmethyl]-äther, symm. Dijodmethyläther $C_2H_4OI_2 = (CH_2I)_2O$. *B.* Bei der Einw. von Jodwasserstoffgas auf Polyoxymethylen (TISCHTSCHENKO, Ж. 19, 470; *B.* 20 Ref., 701). Beim Sättigen von roher Formaldehydlösung mit HI (TISCH.). — Flüssig. Kp: 218—219°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton. — Wird von Natrium in der Kälte nicht angegriffen.

d) Ammoniakderivate des Formaldehyds.

Saurer Trisulfoxylsäureester des Trimethylolamins, „Nitrilomethylensulfoxylsäure" $C_3H_9O_6NS_3 = N(CH_2\cdot O\cdot SOH)_3$. *B.* Aus Formaldehydhydrosulfit und Ammoniak neben aminomethylschwefligsaurem Natrium (REINKING, DEHNEL, LABHARDT, *B.* 38, 1079). Aus formaldehydsulfoxylsaurem Natrium und Ammoniak (R., D., L.). Aus den Salzen der Säure $HN(CH_2\cdot O\cdot SO_2H)_2$ durch Zinkstaub und Salzsäure (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 216074; *C.* 1909 II, 2103). Aus den Salzen der Säure $N(CH_2\cdot O\cdot SO_2H)_3$ durch Reduktion (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 216121; *C.* 1909 II, 2104). — Natriumsalz $Na_3C_3H_6O_6NS_3 + 2H_2O$. In Wasser leicht löslich, in Methylalkohol fast unlöslich (R., D., L.). — Calciumsalz. In Wasser schwer löslich (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 216074; *C.* 1909 II, 2103).

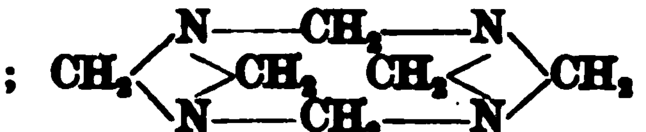
Saurer Schwefligsäureester des Methylolamins, Aminomethylschweflige Säure $CH_5O_3NS = H_2N\cdot CH_2\cdot O\cdot SO_2H$. *B.* Aus 1 Mol. Natriumdisulfit, 1 Mol. Formaldehyd und 1 Mol. Ammoniak; man setzt durch Zusatz von Schwefelsäure die Säure in Freiheit (REINKING, DEHNEL, LABHARDT, *B.* 38, 1077). — Weiße Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 193°. Schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Beim Kochen mit Wasser entweicht schweflige Säure. Natronlauge spaltet Ammoniak ab. Zinkstaub und Essigsäure reduzieren zu Aminomethylsulfoxylsäure.

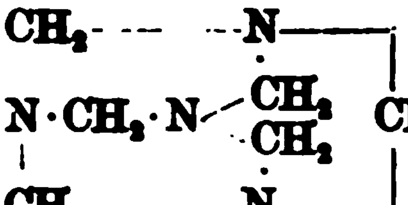
Saurer Dischwefligsäureester des Dimethylolamins, „Iminodimethylschweflige Säure" $C_2H_7O_6NS_2 = HN(CH_2\cdot O\cdot SO_2H)_2$. *B.* Aus 2 Mol. Disulfit, 2 Mol. Formaldehyd und 1 Mol. Ammoniak (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 216072; *C.* 1909 II, 1908). — Natriumsalz. Krystalle. Bläht sich beim Erhitzen auf, ohne zu schmelzen. In Wasser leicht löslich, schwer in Alkohol. — Gibt bei der Reduktion die Säure $N(CH_2\cdot O\cdot SOH)_3$ (s. o.) (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 216074; *C.* 1909 II, 2103).

Saurer Trischwefligsäureester des Trimethylolamins, „Nitrilomethylenschweflige Säure" $C_3H_9O_9NS_3 = N(CH_2\cdot O\cdot SO_2H)_3$. *B.* Aus 3 Mol. Formaldehyd, 3 Mol. Disulfit und 1 Mol. Ammoniak (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 216073; *C.* 1909 II, 1908). — Natriumsalz. Prismatische Krystalle. Verwittert bei 100—120° und wird breiig, ohne deutlich zu schmelzen. In Wasser leicht löslich. — Entwickelt beim Kochen mit Natronlauge Ammoniak, mit Mineralsäure schweflige Säure. Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub in Gegenwart oder Abwesenheit von Säure die Säure $N(CH_2\cdot O\cdot SOH)_3$ (s. o.) (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 216121; *C.* 1909 II, 2104).

Methylen-sulfamidsäure $CH_3O_3NS = CH_2:N\cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus sulfamidsaurem Natrium und Formaldehyd (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 209502; *C.* 1909 I, 1916). — NH_4-Salz. Krystalle. F: 185°. — Natriumsalz. Krystallpulver. Schmilzt teilweise bei 125°. Verkohlt bei 230°. In Wasser leicht löslich.

Hexamethylentetramin, Hexamethylenamin, Urotropin $C_6H_{12}N_4$. Konstitutionsformeln: $N(CH_2\cdot N:CH_2)_3$ (LÖSEKANN, *Ch. Z.* 14, 1409; vgl.: GRASSI, MOTTA, *G.* 29 I, 33; HENRY, *C.* 1903 I, 439); $CH_2:C\cdot CH\cdot CH(NH_2)\cdot CH(NH_2)\cdot CH:NH$ (COHN, *J. pr.* [2] 56,

345);  (VAN'T HOFF; vgl. DELÉPINE, *A. ch.* [7] **15**, 523);

 (DUDEN, SCHARFF, *A.* **288**, 218). — Über Bestimmung des Molekulargewichts vgl.: TOLLENS, MAYER, *B.* **21**, 1570; DELÉPINE, *C. r.* **120**, 197; *Bl.* [3] **13**, 128.

B. Aus Polyoxymethylen und NH_3 (BUTLEROW, *A.* **115**, 322). Aus KCN und Formaldehydlösung bei höchstens 30°, neben glykolsaurem Kalium (KÖHN, *M.* **20**, 903). Bei der Einw. von Ammoniak auf Methylenglykol-diacetat oder -dibenzoat in absol. Alkohol (DESCUDÉ, *C. r.* **135**, 693). Aus CH_2Cl_2 und alkoholischem Ammoniak bei 125° (HÖLAND, *A.* **240**, 225; DELÉPINE, *Bl.* [3] **11**, 556; *A. ch.* [7] **15**, 476). — *Darst.* Man leitet Formaldehyddampf in konz. wäßr. Ammoniak, verdunstet die stets schwach ammoniakalisch gehaltene Lösung zum Sirup und nimmt diesen in heißem absol. Alkohol auf (WOHL, *B.* **19**, 1842). Man löst Polyoxymethylen in konz. Ammoniak, verdampft auf dem Wasserbade unter zeitweisem Zusatz von etwas Ammoniak und krystallisiert den Rückstand aus kochendem, absol. Alkohol um (GRASSI, MOTTA, *G.* **29** I, 43).

Krystallisiert regulär, und zwar in Rhombendodekaedern (SACHS, *Z. Kr.* **34**, 160; FITTIG, SCHWÄRTZLIN, *A.* **331**, 105; FRANCO, *G.* **36** II, 505). Zersetzt sich teilweise beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck (TOLLENS, *B.* **17**, 654). Läßt sich im Vakuum bei 230—270° fast unzersetzt sublimieren (T.). Ist im Wasserstoffstrom unzersetzt flüchtig (GRASSI, *G.* **36** II, 504). — In warmem Wasser weniger löslich als in kaltem (GRÜTZNER, *A. r.* **236**, 370). 100 g Wasser lösen bei 12° 81,30 g Hexamethylentetramin (DELÉPINE, *Bl.* [3] **13**, 353). Lösungswärme in Wasser bei 15°: DEL., *Bl.* [3] **15**, 1200. Löslich in 7 Tln. heißen und in 14 Tln. kalten Alkohols (W., *B.* **19**, 1842). 100 g absol. Alkohol lösen bei 12° 3,22 g Hexamethylentetramin (DEL., *Bl.* [3] **13**, 353), 100 g Chloroform lösen bei 12° 8,09 g Hexamethylentetramin (DEL., *Bl.* [3] **13**, 353). Fast unlöslich in Äther (BUTLEROW, *A.* **115**, 323). — Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 1005,85 Cal. (DEL., *Bl.* [3] **15**, 1199). — Wärmelösung bei der Neutralisation durch Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure: DEL., *Bl.* [3] **17**, 110.

Bei der Einw. von Wasserstoff auf Hexamethylentetramin in Gegenwart von feinverteiltem Nickel bei 80° entstehen Ammoniak, Methan und Trimethylamin (GRASSI, *G.* **36** II, 506). Liefert bei der Reduktion mit Zink in saurer Lösung Methylamin und Trimethylamin, aber weder CO_2 noch Dimethylamin (TRILLAT, FAYOLLET, *Bl.* [3] **11**, 23; DEL., *Bl.* [3] **13**, 135; GRASSI, MOTTA, *G.* **29** I, 44). Gibt bei der elektrochemischen Reduktion in verdünnter Schwefelsäure oder in Ammoniumsulfat bei 12—18° ein Gemisch von Mono-, Di- und Trimethylamin neben Methylalkohol (KNUDSEN, *B.* **42**, 3998; D. R. P. 143197; *C.* **1903** II, 271; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 148054; *C.* **1904** I, 134). Nimmt direkt 2 und 4 Atome Brom oder Jod auf (HORTON, *B.* **21**, 2000, vgl.: LEGLER, *B.* **18**, 3350). Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert. Zerfällt bei mäßiger Einw. von Salzsäure oder Essigsäure in NH_3, Formaldehyd und etwas Methylamin (HARTUNG, *J. pr.* [2] **46**, 16; ISCHIDZU, INOUYE, *C.* **1906** I, 1067). Auch beim Einleiten von salpetriger Säure in die Eisessiglösung entstehen Formaldehyd, NH_3 und Methylamin (HART., *J. pr.* [2] **46**, 15). Gibt in salzsaurer oder essigsaurer Lösung mit $NaNO_2$ Dinitrosopentamethylentetramin $C_5H_{10}O_2N_6$ (s. S. 589) und Trimethylentrinitrosamin $C_3H_6N_6O_3$ (s. Syst. No. 3796) nebeneinander, und zwar entsteht in überwiegender Menge das Dinitrosamin, wenn keine überschüssige salpetrige Säure vorhanden ist, während ein starker Überschuß der letzteren erheblich mehr Trinitrosamin liefert (GRIESS, HARROW, *B.* **21**, 2737; FR. MAYER, *B.* **21**, 2883; DUDEN, SCHARFF, *A.* **288**, 223, 231). Leitet man schweflige Säure in eine Lösung von Hexamethylentetramin in siedendem Benzol, so erhält man die Verbindung $C_6H_{12}N_4+SO_2$; verwendet man an Stelle von Benzol als Lösungsmittel Äthylalkohol, Isopropylalkohol oder Isobutylalkohol, so entsteht ein amorphes Produkt von der Zusammensetzung $C_5H_{11}O_3N_3S$ (?), während die Einw. von schwefliger Säure auf die Lösung in siedendem Methylalkohol zu einem ähnlichen Produkt von der Zusammensetzung $C_8H_{22}O_{10}N_4S_2$ (?) führt (HART., *J. pr.* [2] **46**, 10). Beim Erwärmen einer wäßr. oder alkoh., mit Schwefelwasserstoff gesättigten Hexamethylentetraminlösung auf dem Wasserbade entsteht polymerer Thioformaldehyd $(CH_2S)_x$ (WOHL, *B.* **19**, 2345; BAUMANN, FROMM, *B.* **24**, 1468). Gibt mit Methyljodid und wäßr. Methylalkohol bei 170° bis 200° Tetramethylammoniumjodid (TOLLENS, *B.* **17**, 656). Hexamethylentetramin bildet additionelle Verbindungen mit Phenolen (MOSCHATOS, TOLLENS, *A.* **272**, 280). Beim Stehen der wäßr. Lösung mit Blausäure entsteht Dimethylamindicarbonsäurenitril $NH(CH_2\cdot CN)_2$, neben wenig Aminoessigsäurenitril, in Gegenwart eines großen Überschusses von Salzsäure hauptsächlich Trimethylamintricarbonsäurenitril $N(CH_2\cdot CN)_3$ (ESCHWEILER, *A.* **278**, 230).

Mit Chloressigsäureester entsteht die Verbindung $C_{14}H_{26}ON_8Cl$ (s. S. 588) (HART., *J. pr.* [2] **46**, 3; vgl. LOCQUIN, *Bl.* [3] **23**, 663). Gibt in siedendem Benzol mit Benzoylchlorid die Verbindung $C_6H_{12}N_4 + C_7H_5OCl$ (s. S. 589) (HART., *J. pr.* [2] **46**, 1). Mit Benzoylchlorid und Natronlauge entstehen Tribenzoyltrimethylentriamin (Syst. No. 3796) und Tribenzoyldiaminodimethylamin $C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$ (Syst. No. 916) (DUDEN, SCHARF, *A.* **288**, 247). Liefert beim Erhitzen mit Benzamid auf nahezu 200° Tris-[benzaminomethyl]-amin $(C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2)_3N$ (Syst. No. 916) (DESCUDÉ, *A. ch.* [7] **29**, 542). Beim Erhitzen mit Acetessigsäureäthylester und $ZnCl_2$ auf 100° entstehen Hydrolutidindicarbonsäurediäthylester (Syst. No. 3276) und Lutidindicarbonsäurediäthylester (Syst. No. 3281) (GRIESS, HARROW, *B.* **21**, 2740). Beim Erwärmen mit Anilin entsteht Anhydroformaldehydanilin $C_{21}H_{21}N_3$ (Syst. No. 3796) (HART., *J. pr.* [2] **46**, 18). Liefert in wäßr. Lösung mit einer Benzoldiazoniumchloridlösung, die man durch Soda neutralisiert, Bis-benzolazo-pentamethylentetramin (s. S. 590) (DUDEN, SCHARF, *A.* **288**, 241).

Hexamethylentetramin findet therapeutische Verwendung (NICOLAIER, *C.* **1895** II, **902**; **1905** I, 283) zur Behandlung von bakteriellen Erkrankungen der Harnwege, auch als harnsäurelösendes Mittel gegen harnsaure Steine und Gicht. — Prüfung der antiseptischen Wirkung: BOKORNY, *Ch. Z.* **28**, 989.

Verwendung zur Herstellung von beständigen Silber-Eiweiß-Lösungen: BUSCH, D. R. P. 193740, 209345, 213712; *C.* **1908** I, 1114, 1951; II, 1095; von haltbaren Quecksilber-Eiweiß-Lösungen: BUSCH, D. R. P. 187697, 196060, 204932; *C.* **1907** II, 1817; **1908** I, 1232; **1909** I, 608.

Reaktionen zum Nachweis des Hexamethylentetramins: ROMIJN, *Fr.* **36**, 44; LABAT, *C.* **1909** I, 2039. — Prüfung des Hexamethylentetramins: Deutsches Arzneibuch, 5. Ausgabe [1910], S. 264. — Identifizierung und Bestimmung in Arzneigemischen: PUCKNER, HILPERT, *Am. Soc.* **30**, 1471.

Hydrat des Hexamethylentetramins $C_6H_{12}N_4 + 6H_2O$. *B.* Beim Abkühlen einer gesättigten wäßr. Lösung von Hexamethylentetramin auf einige Grade oberhalb 0° (DELÉPINE, *Bl.* [3] 17, 110). Gestreifte Prismen. Verwittert rasch, selbst bei 4—5° (DEL., *Bl.* [3] **13**, 353). Zersetzt sich bei 13,5° (CAMBIER, BROCHET, *Bl.* [3] 13, 394). Schmelzpunkt unterhalb 15° (DEL.).

Dibromid des Hexamethylentetramins $C_6H_{12}N_4Br_2$. *B.* Beim Liegen von Hexamethylentetramintetrabromid an der Luft (HORTON, *B.* **21**, 2000; vgl. LEGLER, *B.* **18**, 3350). — Schwefelgelbe Blättchen (DEL., *Bl.* [3] **11**, 552).

Tetrabromid $C_6H_{12}N_4Br_4$. *B.* Aus Hexamethylentetramin und Brom (HORTON, *B.* **21**, 2000). — Krystallinisches, ziegelrotes Pulver. Verliert beim Stehen an der Luft 2 At.-Gew. Brom.

Dijodid $C_6H_{12}N_4I_2$. *B.* Beim Versetzen einer wäßr. Hexamethylentetraminlösung (1 Mol.) mit alkoholischer Jodlösung (1 Mol. Jod) (HORTON, *B.* **21**, 2001). — Grüngelbes Krystallpulver (HORTON). Blutsteinfarbige Nadeln (HOEHNEL, *Ar.* **237**, 694). Unlöslich in Äther, sehr wenig löslich in Alkohol.

Tetrajodid $C_6H_{12}N_4I_4$. *B.* Beim Versetzen einer wäßr. Hexamethylentetraminlösung (1 Mol.) mit alkoholischer Jodlösung (2 Mol.) oder mit einer Lösung von (1 Mol.) Jod in Jodkalium (HORTON, *B.* **21**, 2001). — Mahagonibraune mikroskopische Plättchen (aus Aceton). Leicht löslich in Chloroform, Aceton und CS_2. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

Chlorojodid $C_6H_{12}N_4ClI$. Weißliches Pulver. Unlöslich in Alkohol, Äther und Chloroform (HOEHNEL, *Ar.* **237**, 696).

Bis-chlorojodid $C_6H_{12}N_4Cl_2I_2$. *B.* Aus Hexamethylentetramin und ClI (MOUNEYRAT, *C. r.* **136**, 1472). *B.* Aus Hexamethylentetramin in Wasser mittels $HICl_2$ bei Gegenwart von HCl (WERNER, *Soc.* **89**, 1639). — Schwefelgelb. Amorph. F: 161—162°. (Zers.) (W.). Fast unlöslich in Wasser und den meisten neutralen Lösungsmitteln (M.).

Bis-bromojodid $C_6H_{12}N_4Br_2I_2$. Vgl. darüber MOUNEYRAT, *C. r.* **136**, 1472.

Verbindungen des Hexamethylentetramins mit anorganischen Säuren: $C_6H_{12}N_4 + HCl$. Prismatische Nadeln (BUTLEROW, *A.* **115**, 324). Schmilzt beim Erhitzen im Capillarrohr bei 188—189° (Zers.), beim Erhitzen auf einem Quecksilberbade bei 215—220° (LOCQUIN, *Bl.* [3] **23**, 663). Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol (B.). Lösungswärme: DELÉPINE, *Bl.* [3] 17, 111. — $C_6H_{12}N_4 + HBr$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. CH_2ClBr und 2 Mol.-Gew. NH_3 (in Methylalkohol bei 0° gesättigt) (DEL., *Bl.* [3] **11**, 551). Aus Hexamethylentetramin in Alkohol mittels HBr (GRÜTZNER, *Ar.* **236**, 371). Nadeln. Schmilzt beim Erhitzen im Capillarrohr bei 188—189° (Zers.), beim Erhitzen auf einem Quecksilberbade bei 215—220° (LOC., *Bl.* [3] **23**, 663). Sehr leicht löslich in Wasser mit saurer Reaktion (GR.). — $C_6H_{12}N_4 + I_2 + HBr$. *B.* Bei der Einw. einer alkoh. Jodlösung auf eine wäßrige, mit HBr angesäuerte Lösung von Hexamethylentetramin (HOEHNEL, *Ar.* **237**, 695). Rotbraune Blättchen — $C_6H_{12}N_4 + HI$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 170—171° (LEY, *A.* **278**, 59 Anm.). Leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol. Die wäßr. Lösung reagiert auf Lackmus sauer. — $C_6H_{12}N_4 + I_2 + HI$. *B.* Bei der Einw. von alkoh. Jodlösung auf eine wäßr. mit

HI angesäuerte Lösung von Hexamethylentetramin (HOEHNEL, *Ar.* **237**, 695). Schwarze Blättchen. — $C_6H_{12}N_4 + SO_2$. *B.* Beim Einleiten von SO_2 in eine heiße Lösung von getrocknetem Hexamethylentetramin in Benzol (HARTUNG, *J. pr.* [2] **46**, 10). Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser, etwas löslich in Alkohol. Verliert bei 60° schweflige Säure. — $(C_6H_{12}N_4)_2 + H_2SO_4$. Unlöslich in Alkohol (CAMBIER, BROCHET, *Bl.* [3] **13**, 396). Lösungswärme: DEL., *Bl.* [3] **17**, 111. — $C_6H_{12}N_4 + H_2SO_4$ (C., BR., *Bl.* [3] **13**, 396). Krystallinische Plättchen (VANINO, SEITTER, *P. C. H.* **42**, 119). Lösungswärme: DEL., *Bl.* [3] **17**, 111. — $C_6H_{12}N_4 + H_2SO_4 + H_2O$. Krystalle. Schmilzt wasserhaltig bei 108°, verliert bei 130—140° unter Aufkochen das Krystallwasser, wird dann wieder fest und schmilzt wasserfrei gegen 188° (DEL., *Bl.* [3] **13**, 354; **17**, 111). Lösungswärme: DEL., *Bl.* [3] **17**, 111. — $(C_6H_{12}N_4)_2 + H_2Cr_2O_7$. Hellgelber Niederschlag, sehr explosiv (C., BR., *Bl.* [3] **13**, 400). — $(C_6H_{12}N_4)_2 + H_2Cr_4O_{13}$. Sehr explosiver Niederschlag (C., BR., *Bl.* [3] **13**, 400). — Verbindung mit Chromtetroxyd $C_6H_{12}N_4 + CrO_4$. *B.* Aus 0,5 g Chromsäure und 1,5 g Hexamethylentetramin in 17 ccm Wasser auf Zusatz von 1 ccm 30%igem H_2O_2 zum eisgekühlten Filtrat (HOFMANN, *B.* **39**, 3183). Rötlich braungelbe Krystalle. Verpufft beim Erhitzen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser, sowie bei der Einw. von wäßr. Ammoniak oder von verd. Schwefelsäure unter Entwicklung von Sauerstoff. — $C_6H_{12}N_4 + HNO_3$ (C., BR., *Bl.* [3] **13**, 399). Lösungswärme: DEL., *Bl.* [3] **17**, 111. — $C_6H_{12}N_4 + 2HNO_3$. Krystalle (MOSCHATOS, TOLLENS, *A.* **272**, 273). Lösungswärme: DEL., *Bl.* [3] **15**, 1200; **17**, 111. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 957,28 Cal. (DEL., *Bl.* [3] **15**, 1200). — $C_6H_{12}N_4 + H_3PO_4$. Nadeln (M., T., *A.* **272**, 274). — $(C_6H_{12}N_4)_3 + 6H_3PO_4 + 10H_2O$. Blättchen. F: 188° (Zers.) (DEL., *Bl.* [3] **13**, 355). — $C_6H_{12}N_4 + H_3AsO_4 + {}^1/_2H_2O$. Krystallinisch (GRÜTZNER, *Ar.* **236**, 371). — $C_6H_{12}N_4 + HBO_2$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol; unlöslich in Äther (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 188815; *C.* **1908** I, 75). — $C_6H_{12}N_4 + 2HBO_2$. Krystalle (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 188815; *C.* **1908** I, 75). — $C_6H_{12}N_4 + 3HBO_2$. Krystalle (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 188815; *C.* **1908** I, 75).

Verbindungen des Hexamethylentetramins mit organischen Verbindungen sauren Charakters: Weinsaures Hexamethylentetramin $C_6H_{12}N_4 + C_4H_6O_6$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser (MOSCHATOS, TOLLENS, *A.* **272**, 275). — Hexamethylentetramin-phenol $C_6H_{12}N_4 + 3C_6H_6O$. Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 115° bis 124° (M., T., *A.* **272**, 280). — Pikrat des Hexamethylentetramins $C_6H_{12}N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (M., T., *A.* **272**, 285). — Hexamethylentetramin-brenzcatechin $C_6H_{12}N_4 + 2C_6H_6O_2$. Nadeln. Verkohlt bei 140°, ohne zu schmelzen (M., T., *A.* **272**, 281). — Hexamethylentetramin-resorcin $C_6H_{12}N_4 + C_6H_6O_2$. Nadeln. Zers. sich zwischen 190° und 200°, ohne zu schmelzen (M., T., *A.* **272**, 281). — Hexamethylentetramin-hydrochinon $C_6H_{12}N_4 + C_6H_6O_2$. Krystalle (M., T., *A.* **272**, 282). — Hexamethylentetramin-eugenol $C_6H_{12}N_4 + C_{10}H_{12}O_2$. Nach Nelken riechende Krystalle. F: 80—85° (M., T., *A.* **272**, 285). — Hexamethylentetramin-pyrogallol $C_6H_{12}N_4 + 2C_6H_6O_3$. Blättchen. Zersetzt sich bei 160—170°, ohne zu schmelzen (M., T., *A.* **272**, 283). — Hexamethylentetramin-phloroglucin $C_6H_{12}N_4 + C_6H_6O_3$. Nadeln. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen (M., T., *A.* **272**, 283). — Chinasaures Hexamethylentetramin. Krystalle. Sintert bei 105°, schmilzt zwischen 118° und 125°. Unlöslich in Äther und Chloroform, löslich in Alkohol (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 127746; *C.* **1902** I, 687). — Dibromgallussaures Hexamethylentetramin $C_6H_{12}N_4 + C_7H_4O_5Br_2$ (VANINO, SEITTER, *P. C. H.* **42**, 117). — p-Phenolsulfonsaures Hexamethylentetramin. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther. Die wäßr. Lösung reagiert auf Lackmus sauer (WEILER-TER-MEER, D. R. P. 124231; *C.* **1901** II, 961). — 2.6-Dijod-phenol-4-sulfonsaures Hexamethylentetramin. Vgl. darüber VANINO, SEITTER, *P. C. H.* **42**, 118. — Phenol-2.4-disulfonsaures Hexamethylentetramin. Vgl. darüber WEILER-TER-MEER, D. R. P. 124231; *C.* **1901** II, 961. — Monojod-α-phenol-2.4-disulfonsaures Hexamethylentetramin. Prismen (WEILER-TER-MEER, D. R. P. 124231; *C.* **1901** II, 961).

Verbindungen von Hexamethylentetramin mit Salzen (auch komplexen Säuren): Verbindung mit Natriumacetat („Cystopurin") $C_6H_{12}N_4 + (NaC_2H_3O_2)_2 + 6H_2O$. *B.* Aus Hexamethylentetramin und Natriumacetat oder auch aus Formaldehyd-Lösung, NH_3 und Natriumacetat (BERGELL, *C.* **1907** I, 487). Weiße Spieße. Löslich in kaltem Wasser im Verhältnis von 1:0,9, in warmem Wasser 1,5:1. — $C_6H_{12}N_4 + AgNO_3$. Tafeln. In Wasser neutral löslich. Sehr wenig lichtempfindlich (GRÜTZNER, *Ar.* **236**, 373; vgl. DELÉPINE, *Bl.* [3] **13**, 73). Löst sich in Albumoselösung unter Entstehung einer Silbereiweißverbindung mit organisch gebundenem Silber (BUSCH, D. R. P. 193740; *C.* **1908** I, 1114). — $(C_6H_{12}N_4)_2 + 3Ag_2CO_3 + 15H_2O$. Krystalle. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak (DEL., *Bl.* [3] **13**, 75). — $(C_6H_{12}N_4)_2 + 3AgNO_3$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich teilweise beim Kochen mit Wasser unter Bildung eines Silberspiegels (PRATESI, *G.* **13**, 437). Löst sich in Albumoselösung unter Entstehung einer Silbereiweißverbindung mit organisch gebundenem Silber (BUSCH, D. R. P. 193740; *C.* **1908** I, 1114). — $C_6H_{12}N_4 + 4AgCl$. Prismen (aus

Ammoniak) (DEL., *Bl.* [3] 13, 71). — $C_6H_{12}N_4+AuCl_3$. Orangegelbe Blättchen (MOSCHATOS, TOLLENS, *A.* 272, 277). — $C_6H_{12}N_4+HCl+AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln. F: 192° (LITTERSCHEID, THIMME, *A.* 334, 56). — $(C_6H_{12}N_4)_2+MgCl_2+9H_2O$. Prismen (aus Wasser); löslich in Wasser mit schwach alkal. Reaktion (GRÜTZNER, *Ar.* 236, 378). — $C_6H_{12}N_4+HCl+ZnCl_2$. Nadeln (G., *Ar.* 236, 379). — $C_6H_{12}N_4+HCl+CdCl_2+H_2O$. Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in warmem Wasser, fast unlöslich in Alkohol (G., *Ar.* 236, 380). — $(C_6H_{12}N_4)_4+[Hg(OH)NO_3]_3+10H_2O$. Niederschlag (MOSCHATOS, TOLLENS, *A.* 272, 276). — $C_6H_{12}N_4+HgCl_2$. Krystallpulver (G., *Ar.* 236, 375). — $C_6H_{12}N_4+HgI_2$. Nadeln. Färbt sich beim Befeuchten mit Wasser gelb (GR., *Ar.* 236, 376). — $(C_6H_{12}N_4+HCl)_2+3HgCl_2$. Säulen. Löslich in warmem Wasser mit saurer Reaktion (GR., *Ar.* 236, 375). — $C_6H_{12}N_4+2HgCl_2$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser. Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt (GR., *Ar.* 236, 374). — $C_6H_{12}N_4+2HgCl_2+H_2O$. Nadeln (DEL., *Bl.* [3] 13, 494). Nimmt 2 At.-Gew. Brom auf. — $C_6H_{12}N_4+I_2+2HgCl_2$. *B.* Aus Hexamethylentetramindijodid und $HgCl_2$ in Alkohol (HOEHNEL, *Ar.* 237, 696). Schwefelgelbes Krystallpulver. — $C_6H_{12}N_4+HCl+2HgCl_2+H_2O$. Nadeln. Schmilzt bei 165°, wird dann wieder fest, färbt sich gegen 200° und schmilzt schließlich gegen 210° (DEL., *Bl.* [3] 13, 495). — $C_6H_{12}N_4+2HgI_2+H_2O$. Goldgelbe Schuppen. F: 165° (DEL., *Bl.* [3] 13, 497). — $C_6H_{12}N_4+I_2+2HgI_2$. *B.* Aus Hexamethylentetramindijodid und HgI_2 in Alkohol (HOEHNEL, *Ar.* 237, 695). Gelbe Blättchen. — $(C_6H_{12}N_4)_2+5HgCl_2+NH_4Cl+3H_2O = 2(C_6H_{12}N_4\cdot 2HgCl_2+H_2O)+NH_4Cl\cdot HgCl_2+H_2O$. Prismen (DEL., *Bl.* [3] 13, 495). — $(C_6H_{12}N_4+HI)_3+BiI_3$. *B.* Man trägt in eine kalte 5%ige Jodwismutjodkaliumlösung eine 20%ige Lösung von Hexamethylentetramin in einer zur vollständigen Fällung des Wismuts ungenügenden Menge ein (LEY, *A.* 278, 58). Orangefarbener, amorpher Niederschlag. Geht unter der Mutterlauge in $(C_6H_{12}N_4+HI)_2+BiI_3$ über. Beim Kochen mit Alkohol und HI bleibt das Salz $(C_6H_{12}N_4+HI)_2+BiI_3$ ungelöst. Dieses bildet zinnoberrote mikroskopische Säulen. — $(C_6H_{12}N_4)_5+8HI+3BiI_3+12H_2O$. *B.* Durch mehrmonatiges Stehen von Hexamethylentetramin mit einem Gemisch aus saurem Wismutsulfat und KI (DEL., *Bl.* [3] 13, 351). Rote Nadeln. — $C_6H_{12}N_4+HI+BiI_3$. *B.* Beim Erwärmen des frisch gefällten Salzes $(C_6H_{12}N_4+HI)_3+BiI_3$ mit überschüssiger Jodwismutjodkaliumlösung (LEY, *A.* 278, 59). Mikroskopische, purpurrote, sechsseitige Blättchen. — $(C_6H_{12}N_4)_2+H_4Fe(CN)_6+7^1/_2H_2O$. Weißgrünliches Salz. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren. Färbt sich bei 100° schwarz (WAGENER, TOLLENS, *B.* 39, 419). — $(C_6H_{12}N_4)_2+H_3Fe(CN)_6+2^1/_2H_2O$. Eigelbe, beim Stehen rotbraun werdende Fällung (W., T.). — $(C_6H_{12}N_4)_3+H_3Co(CN)_6+3^1/_2H_2O$. Krystalle. Färbt sich bei 100° gelb. Zersetzt sich bei ca. 160° (W., T.). — $(C_6H_{12}N_4+HCl)_2+PtCl_4+4H_2O$. Gelbe Oktaeder. Verliert bei 80—85° Wasser. Zersetzt sich bei 100° (TOLLENS, *B.* 17, 655).

Verbindungen von Hexamethylentetramin mit organischen Verbindungen nichtsauren Charakters:

Verbindung mit Methylchlorid, Hexamethylentetramin-methylchlorid $C_6H_{12}N_4+CH_3Cl$. *B.* Aus der Verbindung $C_6H_{12}N_4+CH_3I$ (s. u.) mit AgCl (WOHL, *B.* 19, 1843). — $(C_6H_{12}N_4+CH_3Cl)_2+PtCl_4$. Hellgelbes Pulver. Schmilzt gegen 205°. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Verbindung mit Methyljodid $C_6H_{12}N_4+CH_3I$. *B.* Man erwärmt Hexamethylentetramin mit (etwas mehr als 1 Mol.-Gew.) CH_3I und etwas absol. Alkohol 10 Minuten lang im Rohr auf 100° (WOHL, *B.* 19, 1843). Durch $2^1/_2$-tägiges Kochen einer alkoh. Lösung von jodwasserstoffsaurem Hexamethylentetramin (EINHORN, PRETTNER, *A.* 334, 231). Nadeln (aus Alkohol). F: 190° (Zers.) (W.), 204° (E., P.). Leicht löslich in Wasser, kaum in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und CS_2 (W.). Zersetzt sich bei $^1/_4$-stdg. Kochen mit 30 Tln. Salzsäure von 10% in Methylamin und Formaldehyd (DELÉPINE, *Bl.* [3] 13, 358). Die vorher erwärmte alkalische Lösung scheidet mit konz. Kalilauge eine ölige Base ab, aus der beim vorsichtigen Erhitzen neben Hexamethylentetramin und Ammoniak ein Öl vom Siedepunkt 160—164° (Trimethyltrimethylentriamin?) entsteht (HOCK, D. R. P. 139394; *C.* 1903 I, 678). — Hexamethylentetramin-methylpikrat $C_6H_{12}N_4+CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus Hexamethylentetramin-methyljodid und Pikrinsäure in Wasser (EINHORN, PRETTNER, *A.* 334, 232). Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 215°. Wird durch konz. Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von Äther in Hexamethylentetramin-methyljodid zurückverwandelt. — Verbindung $C_6H_{12}N_4+CH_3I+I_2$. *B.* Aus der Verbindung $C_6H_{12}N_4+CH_3I$ in Wasser mittels alkoh. Jodlösung (HOEHNEL, *Ar.* 237, 695). Beim Erhitzen von Hexamethylentetramindijodid mit Alkohol und CH_3I im Rohr auf 100° (HOEHNEL). Rote Nadeln. Unlöslich in Wasser und Äther; schwer in Alkohol. — Verbindung $C_6H_{12}N_4+CH_3I+I_3$. *B.* Aus der Verbindung $C_6H_{12}N_4+CH_3I$ in Wasser mit einer Lösung von Jod in Kaliumjodid (DELÉPINE, *Bl.* [3] 13, 357). Grüne Krystalle. F: 144°.

Verbindung mit Methylenjodid $(C_6H_{12}N_4)_2+CH_2I_2$. *B.* Aus Hexamethylentetramin und CH_2I_2 in Chloroform bei 100° im Rohr (WOHL, *B.* 19, 1845). — Nadeln. F: 165°. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und CS_2.

Verbindung mit Jodoform $C_6H_{12}N_4+CHI_3$. *B.* Aus Jodoform und Hexamethylentetramin oder Derivaten des letzteren (EICHENGRÜN, MARQUART, D. R. P. 87812; *B.* 29 Ref., 744; vgl. auch D. R. P. 89243; *B.* 29 Ref., 1027). Farblose Nädelchen aus Amylacetat. Zersetzt sich bei 178° unter Explosion. Löslich in Amylacetat, sonst schwer löslich. Zerfällt leicht in seine Komponenten. — Verbindung mit Methyljodid und Jodoform $C_6H_{12}N_4+CH_3I+CHI_3$. *B.* Aus der Verbindung $C_6H_{12}N_4+CHI_3$ mittels CH_3I in Amylacetat (E., M., D. R. P. 89243, *Frdl.* IV, 1101). Hellgelbe Nadeln. F: 178—179°. (Zers.) Löslich in Wasser, Äther, unlöslich in Alkohol. — Verbindung mit Methylenjodid und Jodoform $(C_6H_{12}N_4)_2+CH_2I_2+(CHI_3)_2$. *B.* Aus Jodoform und der Verbindung $(C_6H_{12}N_4)_2+CH_2I_2$ (E., M., D. R. P. 89243; *Frdl.* IV, 1101). Hellgelbe Nädelchen. F: 174°.

Verbindung mit Brom und Äthylbromid $C_6H_{12}N_4+C_2H_5Br+Br_2$. *B.* Bei der Einw. von Brom in wäßr. Lösung auf das Additionsprodukt aus Hexamethylentetramin und Äthylbromid (HORRHNEL, *Ar.* 237, 693). Gelbes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Verbindung mit Jodoform und Äthylbromid $C_6H_{12}N_4+C_2H_5Br+CHI_3$. *B.* Bei der Umsetzung von Jodoform in Alkohol mit dem Additionsprodukt aus Hexamethylentetramin und Äthylbromid (E., M., D. R. P. 89243; *Frdl.* IV, 1101). — Verbindung mit Äthyljodid $C_6H_{12}N_4+C_2H_5I$. Nadeln. F: 133° (WOHL, *B.* 19, 1844), 146° (DEL., *Bl.* [3] 13, 131). — Verbindung mit Jod und Äthyljodid. $C_6H_{12}N_4+C_2H_5I+I_4+6H_2O$. F: 67° (DEL., *Bl.* [3] 13, 358). — Verbindung mit Jodoform und Äthyljodid $C_6H_{12}N_4+C_2H_5I+CHI_3$. *B.* Aus Hexamethylentetramin-äthyljodid und Jodoform in Alkohol (E., M., D. R. P. 89243; *Frdl.* IV, 1100). Dunkelcitronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 128°. Unlöslich in Wasser und Äther. Erhitzt man die Verbindung längere Zeit in Alkohol, so entsteht eine isomere Verbindung (hellgelbe Nadeln; F: 171°).

Verbindung mit Isoamyljodid $C_6H_{12}N_4+C_5H_{11}I$. *B.* Aus Hexamethylentetramin und Isoamyljodid in siedendem Chloroform (DELÉPINE, *Bl.* [3] 13, 356). Perlmutterglänzende Blättchen. Schmilzt bei 156° unter Gelbfärbung. Schwer löslich in absolutem Alkohol, Äther und Chloroform. Bei mehrtägigem Kochen mit Salzsäure wird Isoamylamin abgespalten. — Verbindung mit Jod und Isoamyljodid $C_6H_{12}N_4+C_5H_{11}I+I_2$. Dunkelgrünes Krystallpulver. F: 127° (DEL., *Bl.* [3] 13, 357)

Verbindung mit Allyljodid $C_6H_{12}N_4+C_3H_5I$. Krystalle. F: ca. 148° (unter Zers.) (DEL., *Bl.* [3] 17, 293). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Chloroform und Äther.

Verbindung mit Benzylchlorid $C_6H_{12}N_4+C_6H_5\cdot CH_2Cl$. Schmilzt gegen 192° (DEL., *Bl.* [3] 17, 293). — $(C_6H_{12}N_4+C_7H_7Cl)_2+PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag. Schwer löslich in Wasser (DEL., *Bl.* [3] 17, 293).

Verbindung mit Formaldehyd $C_6H_{12}N_4+CH_2O$. — $(C_6H_{12}N_4+CH_2O)_2+2HCl+3HgCl_2$. *B.* Bildet sich bei Einw. von 6 Mol.-Gew. Formaldehyd auf eine Lösung von 4 Mol.-Gew. NH_4Cl und 1 Mol.-Gew. $HgCl_2$ (DEL., *C. r.* 127, 624). Krystallinische Blättchen. F: 145°. — $(C_6H_{12}N_4+CH_2O)_2+6HI+4HgI_2$. *B.* Entsteht bei Einw. von 6—16 Mol.-Gew. Formaldehyd auf eine Lösung von $4NH_4I$ und $1HgI_2$ (DEL., *C. r.* 127, 624). F: 154°.

Verbindung mit Chlormethyläther $C_6H_{12}N_4+CH_2Cl\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Hexamethylentetramin und Chlormethyläther $CH_2Cl\cdot O\cdot CH_3$ in absolutem Alkohol (LITTERSCHEID, THIMME, *A.* 334, 56).

Verbindungen mit Chloralhydrat $C_6H_{12}N_4+C_2H_3O_2Cl_3+H_2O$. *B.* Aus Hexamethylentetramin und der äquimolekularen Menge Chloralhydrat in Wasser (HOR., *Ar.* 237, 697). Nadeln (aus Äther und Chloroform). Zersetzt sich in warmer, wäßr. Lösung. — $C_6H_{12}N_4+(C_2H_3O_2Cl_3)_2$. *B.* Aus 14 g Hexamethylentetramin in 20 ccm Wasser und 16,5 g Chloralhydrat in 10 ccm Wasser (VANINO, SEITTER, *P. C. H.* 42, 118; vgl.: Höchster Farbw., D. R. P. 87933; *Frdl.* IV, 1332). Krystallpulver. Löslich in Alkohol, Chloroform; sehr wenig löslich in Äther. — $C_6H_{12}N_4+(C_2H_3O_2Cl_3)_3$. *B.* Aus 7 g Hexamethylentetramin in 10 ccm Wasser und 25 g Chloralhydrat in 20 ccm warmem Wasser (VANINO, SEITTER, *P. C. H.* 42, 118). Krystallpulver. Löslich in Alkohol, Chloroform; sehr wenig löslich in Äther.

Verbindung mit Bromalhydrat $C_6H_{12}N_4+C_2H_3O_2Br_3+H_2O$. Nadeln (HOR., *Ar.* 237, 697).

Verbindung mit Chloressigsäuremethylester $C_6H_{12}N_4+C_3H_5O_2Cl+H_2O$. *B.* Bei der Einw. der berechneten Menge Chloressigsäuremethylester $CH_2Cl\cdot CO\cdot O\cdot CH_3$ auf Hexamethylentetramin in Chloroform (LOCQUIN, *Bl.* [3] 23, 661). — Krystalle. F: 141°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich in Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform. Wird beim Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol unter Bildung von Hexamethylentetraminchlorhydrat zersetzt.

Verbindung $C_{14}H_{26}ON_8Cl$. *B.* Beim Erhitzen von trocknem Hexamethylentetramin mit viel Chloressigsäureäthylester auf 110—140° (HARTUNG, *J. pr.* [2] 46, 3; vgl. LOCQUIN, *Bl.* [3] 23, 663). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Zersetzt sich schon bei 50°. Beim Erwärmen mit feuchtem Silberoxyd entstehen AgCl, NH_3 und Formaldehyd. — $C_{14}H_{26}ON_8Cl+HCl$. *B.* Entsteht beim Kochen einer Lösung von Chloressigsäureester in absol. Alkohol mit Hexamethylentetramin (H.). Zerfließliche Nadeln.

Leicht löslich in Wasser und Alkohol; unlöslich in Äther. — $C_{14}H_{28}ON_8Cl + HCl + PtCl_4 + H_2O$. Roter, amorpher Niederschlag.

Verbindung mit Chloressigsäureamid $C_6H_{12}N_4 + C_2H_4ONCl$. *B.* Aus 2 g Chloressigsäureamid $CH_2Cl\cdot CO\cdot NH_2$ und 3 g Hexamethylentetramin in kaltem Aceton (EINHORN, GÖTTLER, *A.* **361**, 150). — Nadeln. F: 160° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Methylalkohol, sehr wenig in Alkohol.

Verbindung mit N-Oxymethyl-chloracetamid $C_6H_{12}N_4 + CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus 3 g Hexamethylentetramin und 2,6 g N-Oxymethyl-chloracetamid in Aceton (EI., G., *A.* **361**, 151). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 152° (Zers.). Leicht löslich in Methylalkohol, ziemlich schwer in Alkohol; unlöslich in den meisten anderen Lösungsmitteln.

Verbindung mit Bromessigsäureäthylester $C_6H_{12}N_4 + C_4H_7O_2Br$. *B.* Bei der Einw. von Bromessigsäureäthylester $CH_2Br\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$ auf Hexamethylentetramin in Chloroform (LOCQUIN, *Bl.* [3] **23**, 661). — Krystalle. F: 172—173°. Liefert bei der Zers. mit alkoholischer Bromwasserstoffsäure neben Bromammonium und Formaldehyddiäthylacetal das Hydrobromid des Glykokolläthylesters.

Verbindung mit Bromessigsäureamid $C_6H_{12}N_4 + C_2H_4ONBr$. *B.* Aus je 3 g Bromessigsäureamid $CH_2Br\cdot CO\cdot NH_2$ und Hexamethylentetramin in Alkohol (EI., G., *A.* **361**, 150). — Nadeln. F: 170—171° (Zers.). Schwer löslich in Methylalkohol und verdünntem Alkohol, sehr leicht in Wasser.

Verbindung mit N-Oxymethyl-bromacetamid $C_6H_{12}N_4 + CH_2Br\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus je 2 g Hexamethylentetramin und N-Oxymethylbromacetamid in Alkohol (EI., G., *A.* **361**, 152). — Nädelchen (aus Methylalkohol). F: 155—158° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser.

Verbindung mit Jodessigsäureamid $C_6H_{12}N_4 + C_2H_4ONI$. *B.* Aus 2 g Jodessigsäureamid $CH_2I\cdot CO\cdot NH_2$ und 1,5 g Hexamethylentetramin in Alkohol (EI., G., *A.* **361**, 151). — Blätter. F: 166—167° (Zers.). Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser.

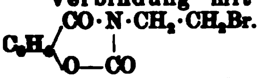
Verbindung mit N-Oxymethyl-jodessigsäureamid $C_6H_{12}N_4 + CH_2I\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus 2 g Hexamethylentetramin und 3 g N-Oxymethyljodacetamid in Alkohol (EI., G., *A.* **361**, 152). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 150° (Zers.). Leicht löslich in Wasser.

Verbindung mit Benzoylchlorid $C_6H_{12}N_4 + C_7H_5OCl$. *B.* Aus getrocknetem Hexamethylentetramin in siedendem Benzol mittels Benzoylchlorids (HARTUNG, *J. pr.* [2] **46**, 1). — Amorph. Unlöslich in Äther und Benzol; etwas löslich in heißem Alkohol. Zerfällt in der Hitze in die Komponenten. Wasser scheidet Benzoesäure ab.

Verbindung mit Bromäthyl-phthalimid $C_6H_{12}N_4 + C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}N\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Bromäthylphthalimid und Hexamethylentetramin (BAYER & Co., D. R. P. 164510; *C.* **1905** II, 1754). — Weißes Pulver. F: 180—182° (Zers.). Schwer löslich in Wasser.

Verbindung mit Jodäthyl-phthalimid $C_6H_{12}N_4 + C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}N\cdot CH_2\cdot CH_2I$. *B.* Aus Jodäthylphthalimid und Hexamethylentetramin (BAYER & Co., D. R. P. 164510; *C.* **1905** II, 1754). — Weißes Pulver. F: 161° (Zers.). Schwer löslich in Wasser.

Verbindung mit Bromäthyl-carbonyl-salicylamid $C_6H_{12}N_4 +$

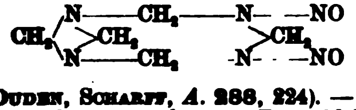
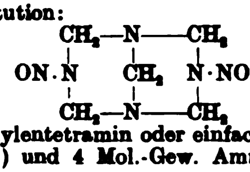


B. Aus Bromäthylcarbonylsalicylamid und Hexamethylentetramin (BAYER & Co., D. R. P. 164510; *C.* **1905** II, 1754). — Weißes Pulver. F: 175—176° (Zers.). Schwer löslich in Wasser.

Umwandlungsprodukte ungewisser Konstitution aus Hexamethylentetramin:

Verbindung $C_3H_6O_6N_6$. *B.* Beim Eintragen von salpetersaurem Hexamethylentetramin in kalte, abgerauchte Salpetersäure (HENNING, D. R. P. 104280; *C.* **1899** II, 950). — Krystalle (aus Aceton). F: 200° (unter Zers.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol, leicht in Aceton (die Lösung reagiert sauer) und Eisessig. Unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien. Explodiert beim raschen Erhitzen unter Knall. Mit Reduktions- und Oxydationsmitteln wird Formaldehyd abgespalten.

Dinitrosopentamethylentetramin $C_5H_{10}O_2N_6$. Konstitution:

 (?) (DELÉPINE, *Bl.* [3] **13**, 134) ;  (?)

(DUDEN, SCHARFF, *A.* **288**, 224). — *B.* Man löst Hexamethylentetramin oder einfacher ein Gemisch von verdünnter Formaldehydlösung (6 Mol.-Gew.) und 4 Mol.-Gew. Ammoniak

(Duden, Scharff, *A.* **288**, 231) in einer wäßr. Lösung von 2 Mol.-Gew. $NaNO_2$ und tropft verdünnte Salpetersäure ein, bis ein bleibender Geruch nach salpetriger Säure bemerkbar ist (Griess, Harrow, *B.* **21**, 2737; F. Mayer, *B.* **21**, 2888). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter völliger Zersetzung bei 207° (G., H.), bei 202—203° (M.). Ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol, weniger in Chloroform, fast gar nicht in Äther (G., H.). Löslich in mehr als 100 Tln. siedendem Alkohol, leichter in heißem Aceton (M.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 873,14 Cal. (Del., *Bl.* [3] **15**, 1202). — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht Diaminopentamethylentetramin $C_5H_{14}N_6$ (isoliert in Form der Dibenzalverbindung, s. u.) (D., Sch., *A.* **288**, 232). Zerfällt beim Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure unter Bildung von Formaldehyd, Ammoniak und Stickstoff: $C_5H_{10}O_2N_6 + 3H_2O = 5CH_2O + 2NH_3 + 2N_2$ (G., H., *B.* **21**, 2730). Bei der Einw. von verdünnten Säuren in der Kälte, sowie bei der Einw. von Eisessig entsteht Hexamethylentetramin neben Stickstoff: $2C_5H_{10}O_2N_6 = C_6H_{12}N_4 + 4CH_2O + 4N_2$ (Del., *Bl.* [3] **13**, 133).

Bis-[benzal-amino]-pentamethylentetramin $C_{19}H_{22}N_6 = C_5H_{10}N_4(>N\cdot N:CH\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Diaminopentamethylentetramin (dargestellt durch Behandeln von Dinitrosopentamethylentetramin mit Natriumamalgam) und Benzaldehyd (D., Sch., *A.* **288**, 233). — Nadeln (aus Alkohol). F: 226—227°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, sehr leicht in Chloroform. Wird von Alkalien nicht verändert. Zerfällt beim Erwärmen mit Säuren in Benzaldehyd, Formaldehyd, NH_3 und N_2H_4.

Bis-[m-nitrobenzal-amino]-pentamethylentetramin $C_{19}H_{20}O_4N_8 = C_5H_{10}N_4(>N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)_2$. *B.* Bei längerem Stehen einer alkal. Lösung von Diaminopentamethylentetramin mit m-Nitrobenzaldehyd (D., Sch., *A.* **288**, 235). Goldglänzende Nädelchen (aus Alkohol). F: 134°.

Bis-[cinnamal-amino]-pentamethylentetramin $C_{23}H_{26}N_6 = C_5H_{10}N_4(>N\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Analog dem Benzaldehydderivat (D., Sch., *A.* **288**, 236). — Blättchen (aus Alkohol). F: 207°. Sehr leicht löslich in Chloroform.

Bis-[o-oxybenzal-amino]-pentamethylentetramin $C_{19}H_{22}O_2N_6 = C_5H_{10}N_4(>N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH)_2$. *B.* Bei 12-stündigem Stehen einer alkalischen Lösung von Diaminopentamethylendiamin mit (2 Mol.) Salicylaldehyd (D., Sch., *A.* **288**, 234). — Nadeln (aus Äther und Chloroform). F: 213°. Sehr schwer löslich in Äther, sehr leicht in Chloroform. Wird durch Erwärmen mit Mineralsäuren in NH_3, N_2H_4, Formaldehyd und Salicylaldehyd zerlegt.

Bis-benzolazo-pentamethylentetramin $C_{17}H_{20}N_8 = C_5H_{10}N_4(N_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Hexamethylentetramin und Benzoldiazoniumchlorid (D., Sch., *A.* **288**, 241). — *Darst.* Eine Benzoldiazoniumchloridlösung (dargestellt aus 18,6 g Anilin, 14,5 g $NaNO_2$ und 48 g Salzsäure von 38%) wird mit Soda neutralisiert, mit der gekühlten wäßr. Lösung von 14 g Hexamethylentetramin versetzt und 14 Stunden in der Kälte stehen gelassen. Der erhaltene Niederschlag wird nacheinander mit Wasser und Äther gewaschen. — Gelbbraune Blättchen (aus Benzol). Schmilzt bei 228° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform und Benzol. Eiskalte, konz. Chlorwasserstoffsäure spaltet 2 Mol. Benzoldiazoniumchlorid ab. Beim Kochen mit verd. Chlorwasserstoffsäure erfolgt Zerlegung in Stickstoff (4 At.), NH_3, Anilin und Formaldehyd.

Bis-m-nitrobenzolazo-pentamethylentetramin $C_{17}H_{18}O_4N_{10} = C_5H_{10}N_4(N_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)_2$. *B.* Aus Hexamethylentetramin und m-Nitrobenzoldiazoniumchlorid (D., Sch., *A.* **288**, 245). — Gelbgrüne, glänzende Tafeln (aus Alkohol und Chloroform). Schmilzt bei 184° unter Gasentwicklung. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol, sehr leicht in Chloroform.

Bis-p-nitrobenzolazo-pentamethylentetramin $C_{17}H_{18}O_4N_{10} = C_5H_{10}N_4(N_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)_2$. Gelbe Nadeln (aus Äthylenbromid). Schmilzt bei 244° unter Zersetzung (D., Sch., *A.* **288**, 244). Fast unlöslich in Alkohol usw. Beständig gegen Alkalien. Wird durch Kochen mit verd. Säuren in Stickstoff (4 At.), NH_3, p-Nitranilin und Formaldehyd zerlegt.

Bis-p-sulfobenzolazo-pentamethylentetramin $C_{17}H_{20}O_6N_8S_2 = C_5H_{10}N_4(N_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3H)_2$. *B.* Bei längerem Stehen von Hexamethylentetramin mit p-Diazobenzolsulfonsäure (D., Sch., *A.* **288**, 246). Durch Natriumacetat wird das Natriumsalz gefällt. — $Na_2C_{17}H_{18}O_6N_8S_2 + 6H_2O$. Viereckige Täfelchen. — $BaC_{17}H_{18}O_6N_8S_2 + 3H_2O$. Nädelchen.

e) *Hydroxylaminderivate des Formaldehyds.*

Methanoxim, Formaldehyd-oxim, Formaldoxim $CH_3ON = CH_2:N\cdot OH$. *B.* Aus dem trimolekularen Formaldoxim (s. u.) beim Erhitzen auf 132° (Scholl, *B.* **24**, 576). Eine wäßr. Lösung entsteht beim Erhitzen von trimolekularem Formaldoxim mit Wasser im Rohr auf 100° (Sch.). Durch Vermischen von Formaldehyd und Hydroxylamin in wäßr. Lösung; man extrahiert schnell mit Äther, trocknet die ätherische Lösung und fällt durch Einleiten von Salzsäure das krystallinische Hydrochlorid $(CH_3ON)_3 + HCl$, welches bei vorsichtigem Zersetzen mit der berechneten Menge Alkali und Fraktionieren das freie Oxim CH_3ON gibt (Dunstan, Bossi, *Soc.* **73**, 353). Das Hydrochlorid entsteht auch durch Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf Polyoxymethylen (Bach, *C. r.* **128**, 363). Bei der Oxydation von Methyl-

amin mit Sulfomonopersäure (BAMBERGER, SELIGMANN, *B.* 35, 4299). — Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp: 84° (D., B.). — Polymerisiert sich allmählich bei gewöhnlicher Temperatur, weniger leicht bei höherer Temperatur (D., B.). Ist in wäßr. Lösung auch bei gewöhnlicher Temperatur beständig, wenn die Konzentration der Lösung eine zwischen 10°/₀ und 20°/₀ liegende Grenze nicht überschreitet (SCH., *B.* 24, 578). Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Essigsäure Methylamin (SCH., *B.* 24, 579). Nach DUNSTAN und BOSSI (*Soc.* 73, 359) entsteht bei der Reduktion des salzsauren Salzes mit Zinnchlorür nur Ammoniak. Gibt beim Erhitzen mit verdünnten Säuren teils Ameisensäure und Ammoniak, teils Hydroxylamin und Formaldehyd (D., B.). Mit kalter konz. Salzsäure erfolgt quantitative Spaltung in Hydroxylamin und Formaldehyd (D., B.). Liefert mit Stickstoffdioxyd in Äther bei —10° bisweilen eine pseudonitrolartige Substanz (Nitrosohydroxamsäure?), welche glasglänzende, durchsichtige Tafeln bildet; unter anscheinend denselben Bedingungen entstand bei anderen Versuchen Formaldoximnitrat $(CH_3ON)_3+HNO_3$ (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* 32, 3553). $HgCl_2$, $AgNO_3$, $AuCl_3$, $CuSO_4$ werden reduziert (SCH.; D., B.). Phosphorsäureanhydrid bildet in der Wärme Cyanwasserstoff (D., B.). Gibt beim Erhitzen mit Methyljodid in äther. Lösung die Verbindung $(CH_3ON)_3+CH_3I$ (D., GOULDING, *Soc.* 71, 575). — Verwendung als Indicator bei der Bestimmung der Glykose durch FEHLINGsche Lösung: GRIGGI, *C.* 1904 II, 1169.

Formaldoximnatrium $CH_2:NONa$. *B.* Durch Natrium aus der ätherischen Lösung (D., B., *Soc.* 73, 360). Krystallinisch. Explosiv. Hinterläßt bei der Explosion Cyannatrium.

Salze aus Formaldoxim und Säuren, von denen es ungewiß ist, ob sie dem monomolekularen oder dem trimolekularen (s. u.) Formaldoxim zugehören. $(CH_3ON)_3+HCl$. Prismen. F: 136°. Gibt mit verd. $CuSO_4$-Lösung bei Gegenwart von KOH eine Violettfärbung, welche bei Gegenwart von 1 Tl. $CuSO_4$ in 1000000 Tln. Wasser noch sichtbar ist (D., B., *Soc.* 73, 357). — $(CH_3ON)_3+HBr$. Prismen (D., B.). — Hydrojodid. Prismen. F: 136° (Zers.) (D., B.). — $(CH_3ON)_3+HNO_3$. Prismen (aus Alkohol). F: ca. 120° (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* 32, 3553).

Trimolekulares Formaldoxim $C_3H_9O_3N_3$, vielleicht **N-Trioxy-trimethylentriamin** $HO\cdot N<\begin{smallmatrix}CH_2-N(OH)\\CH_2-N(OH)\end{smallmatrix}>CH_2$. *B.* Man gießt unter Kühlung eine mit (41 g) krystallisierter Soda versetzte, kalt gesättigte Lösung von (20 g) salzsaurem Hydroxylamin in eine wäßr. Lösung von Formaldehyd und läßt über Nacht stehen (SCHOLL, *B.* 24, 575). — Amorph. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther usw. Löst sich leicht in verd. Säuren und in konz. Natronlauge. Geht bei 132—134° oder beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 100° in das monomolekulare Formaldoxim über.

Methyljodidverbindung aus Formaldoxim $C_4H_{12}O_3N_3I = C_3H_9O_3N_3 + CH_3I$. *B.* Beim Digerieren von Formaldoxim mit überschüssigem Methyljodid in ätherischer Lösung (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* 71, 575). — Krystallinisch. F: ca. 102° (unter Zersetzung).

Trimolekulares Acetylformaldoxim $C_9H_{15}O_6N_3 = (CH_2:NO\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Formaldoxim und Essigsäureanhydrid in ätherischer Lösung (DUNSTAN, BOSSI, *Soc.* 73, 357). — Krystalle (aus Äther oder Wasser). F: 133° (Zersetzung). Gibt bei der Reduktion mit Essigsäure und Zinkstaub oder mit Schwefelsäure und Natriumamalgam ¹/₃ seines Stickstoffes als Ammoniak, ²/₃ als Methylamin ab.

Trimolekulares Benzoylformaldoxim $C_{24}H_{21}O_6N_3 = (CH_2:NO\cdot CO\cdot C_6H_5)_3$. *B.* Durch Einw. von Benzoesäureanhydrid auf die ätherische Lösung von Formaldoxim (DUNSTAN, BOSSI, *Soc.* 73, 358). — Nadeln. F: 159° (Zersetzung).

Nitromethan $CH_3O_2N = CH_3\cdot NO_2$, in seiner Aci-Form $CH_2:NO_2H$ ein Oxyhydroxylamin-Derivat des Formaldehyds, s. S. 74—76.

f) Hydrazinderivate und Nitraminderivate des Formaldehyds.

Trimolekulares (?) Formalhydrazin $(CH_4N_2)_3$ (?). *B.* Aus 40°/₀iger wäßr. Formaldehydlösung (⁴/₅ Mol.) und Hydrazinhydrat (1 Mol.) unter Kühlung (STOLLÉ, *B.* 40, 1505). Beim Erhitzen von Polyoxymethylen mit Hydrazinhydrat im Rohr auf 100° (S., *B.* 40, 1506). — Amorphes weißes Pulver. Verpufft beim Erhitzen. Leicht löslich in Wasser, schwer in heißem Alkohol; unlöslich in Äther. Geht beim Eindampfen der wäßr. Lösung zum Teil in Formalazin über. Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung beim Erhitzen. — $(CH_4N_2)_3+2AgNO_3$. Weißes Pulver. Verpufft beim Erhitzen. Löslich in Ammoniak und warmer verd. Salpetersäure. Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Auftreten des Geruches nach rohem Acetamid.

Polymeres Diformalhydrazin, polymeres Formalazin $(C_2H_4N_2)_x$. *B.* Beim Vermischen von Formaldehydlösung mit einer Lösung von Hydrazinhydrat bis zur dauernd alkal. Reaktion (PULVERMACHER, *B.* 26, 2360). — Amorph. Zersetzt sich oberhalb 100°.

Unlöslich. Wird von Kalilauge nicht verändert. Säuren spalten rasch in Formaldehyd und Hydrazin. Mit Zinkstaub und verdünnter Essigsäure entsteht Methylamin. — $(C_2H_6N_4)_2+2HCl+PtCl_4$. Gelber amorpher Niederschlag.

Methylendiisonitramin $CH_4O_4N_4 = CH_2[N(NO)\cdot OH]_2$. *B.* Das bei der Einw. von Stickoxyd in Gegenwart von Natriumalkoholat auf Aceton, Mesityloxyd, Methylisopropylketon, Acetophenon oder Dimethylacetessigester entstehende Produkt löst man in Wasser und säuert mit Essigsäure an; durch doppelte Umsetzung erhält man das Bleisalz und aus diesem mittels H_2S eine Lösung des freien Methylendiisonitramins (W. TRAUBE, *B.* **27**, 1509, 3291; **28**, 1788 Anm. 2; *A.* **300**, 110). — *Darst.* aus Aceton: W. TR., *A.* **300**, 110. — Ist als freie Verbindung nur in Lösung bekannt. Starke, zweibasische Säure, gibt auch saure Salze. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in der Kälte entstehen NH_3, N_2H_4 und anscheinend eine Diazoverbindung; in kalter, saurer Lösung entsteht NH_3 und $CH_3\cdot NH_2$ (W. TR., *B.* **27**, 3292). Beim Erwärmen des Natriumsalzes mit Säuren tritt Zerfall ein unter Bildung von Stickoxyden, Formaldehyd, etwas Blausäure und Hydroxylamin. Charakteristisch ist das schwer lösliche Anilinsalz. Die Salze sind explosiv. — **Ammoniumsalz.** *B.* Aus dem freien Diisonitramin durch NH_3 (W. TR., *A.* **300**, 115). Rhombische (H. TRAUBE, *Z. Kr.* **29**, 599) Krystalle. F: 157°. — $Na_2CH_2O_4N_4+H_2O$. *B.* Man läßt Stickoxyd auf Aceton in Gegenwart von Natriumäthylat oder alkoh. Natronlauge einwirken, löst das Reaktionsprodukt in Wasser, säuert mit Essigsäure an, erwärmt auf dem Wasserbade und versetzt mit Alkohol (W. TRAUBE, *A.* **300**, 111). Große, wasserhelle, rhombische (H. TRAUBE, *A.* **300**, 112) Prismen. Unlöslich in Alkohol. Das Wasser entweicht nicht bei 180°. Die Lösung gibt Fällungen mit Kupfer-, Silber-, Calcium-, Barium- und Blei-Salzen; die drei letzteren werden beim Stehen mit Wasser krystallinisch. — $KCH_3O_4N_4$. *B.* Bei Einw. von NO auf Aceton und alkoholisches Kali und Eintragen des Produktes in Essigsäure (W. TR., *A.* **300**, 114). Krystalle (aus Wasser durch Alkohol). Ziemlich wenig löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Kochen der wäßr. Lösung. — $BaCH_2O_4N_4+3H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (W. TR., *B.* **27**, 1509; *A.* **300**, 112). Fast unlöslich in kaltem Wasser. Verpufft beim Erhitzen. Wird von Säuren zersetzt. — $CdCH_2O_4N_4+2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (MAC DONALD, MASSON, *Soc.* **65**, 947). — $PbCH_2O_4N_4$ (W. TR., *A.* **300**, 113). — $CuCH_2O_4N_4$. Himmelblauer Niederschlag (M., M., *Soc.* **65**, 946).

a-**Dimethylester** $C_3H_8O_4N_4 = H_2C(N_2O_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz des Methylendiisonitramins durch CH_3I bei Gegenwart von Alkohol. Die Mutterlaugen enthalten den *β*-Ester (W. TRAUBE, *A.* **300**, 115). — Rhombisch-pyramidale (H. TRAUBE, *A.* **300**, 116) farblose Krystalle (aus Alkohol). Zollange Nadeln (aus Benzol). F: 134°. Sehr wenig löslich in Äther; leicht in der Hitze, schwer in der Kälte in Wasser und Alkohol. Ist gegen Säuren und Alkalien auch bei 100° sehr beständig. Explodiert bei schnellem Erhitzen. Durch Reduktion entsteht nur Diamid.

β-**Dimethylester** $C_3H_8O_4N_4$. *B.* Aus den Mutterlaugen des *a*-Esters. Wird von dem *a*-Ester durch seine Löslichkeit in Äther getrennt (W. TR., *A.* **300**, 116). — Gelbe Blättchen von eigentümlichem Geruch (aus Wasser). F: 74°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in kaltem Wasser. Wird von Ammoniak und Alkalien unter stürmischer Gasentwicklung und starker Erhitzung sogleich zersetzt, wobei Formaldehyd entsteht.

a-**Diäthylester** $C_5H_{12}O_4N_4 = H_2C(N_2O_2\cdot C_2H_5)_2$. Farblose Blättchen (aus Alkohol). F: 82°. Leichter löslich als der Methylester (W. TR., *A.* **300**, 117).

g) Mercurimethylenverbindungen.

Chlormethylquecksilberjodid $CH_2ClIHg = ClCH_2\cdot HgI$. *B.* Beim Kochen eines äquivalenten Gemisches von Jodmethylquecksilberjodid (s. u.) und $HgCl_2$ mit Alkohol (SAKURAI, *Soc.* **41**, 360). — Tafeln (aus Äther). F: 129°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. Liefert mit Jod Chlorjodmethan und HgI_2.

Jodmethylquecksilberjodid $CH_2I_2Hg = ICH_2\cdot HgI$. *B.* Entsteht bei mehrtägigem Stehen von Quecksilber mit Methylenjodid (SAKURAI, *Soc.* **37**, 658; **39**, 488). — Krystalle (aus Methylenjodid). F: 108—109°. Unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol; wenig löslich in kochendem Alkohol, leichter in Methylenjodid (S.). — Zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung der Verbindungen $CH_2(HgI)_2$ und $CH(HgI)_3$ (THOMAS, *C. r.* **132**, 1118). Zerfällt beim Erhitzen mit einer Lösung von Jod (in KI) in HgI_2 und Methylenjodid (S.). Verbindet sich mit Quecksilber zu $CH_2I_2Hg_2$ (S.). Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure oder Jodkaliumlösung $CH_3\cdot HgI$ (S.). Alkalien scheiden Quecksilber aus und liefern Alkalijodide (S.). Setzt sich mit $HgCl_2$ in $ClCH_2\cdot HgI$ um (S.).

Methylen-bis-[quecksilberjodid] $CH_2I_2Hg_2 = IHg\cdot CH_2\cdot HgI$. *Darst.* Durch mehrtägiges Schütteln von Methylenjodid oder von $ICH_2\cdot HgI$ mit Quecksilber und Äther unter Zusatz von etwas HgI_2 im Sonnenlicht (SAKURAI, *Soc.* **39**, 486). Der Äther wird abdestilliert,

der Rückstand mit konz. Jodkaliumlösung vom Quecksilberjodid befreit, und dann nach dem Trocknen in Methylenjodid gelöst. — Gelbliches Krystallpulver. Schmilzt unter teilweiser Zersetzung gegen 230°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwer löslich in heißem Methylenjodid (Trennung von $ICH_2 \cdot HgI$). Zerfällt beim Erhitzen mit Jod in HgI_2 und Methylenjodid. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure werden $CH_3 \cdot HgI$ und $HgClI$ gebildet.

Thioformaldehyd-Derivate.

Oxäthylsulfonmethylensulfinsäure, Methandisulfinsäure-Monoäthylolester $C_3H_8O_5S_2 = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2H$. *B.* Das Bariumsalz entsteht bei gelindem Erwärmen von Trimethylendisulfon $CH_2{<}\begin{smallmatrix} SO_2 \cdot CH_2 \\ \vdots \\ SO_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix}$ (s. Syst. No. 2668) mit überschüssigem Barytwasser (Baumann, Walter, *B.* 26, 1130). — Sirup. Geht beim Stehen an der Luft in das Lacton $H_2C{<}\begin{smallmatrix} O \cdot SO \cdot CH_2 \\ \vdots \\ SO_2 — CH_2 \end{smallmatrix}$ (s. Syst. No. 2952) über. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 100° in $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_3$ und SO_2. — $KC_3H_7O_5S_2$. Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $Ba(C_3H_7O_5S_2)_2$. Krystallinisch. Zerfließlich.

Trimolekularer Thioformaldehyd $C_3H_6S_3 = CH_2{<}\begin{smallmatrix} S—CH_2 \\ S—CH_2 \end{smallmatrix}{>}S$ s. Syst. No. 2952.

Trimethylentetrasulfid $C_3H_6S_4 = CH_2{<}\begin{smallmatrix} S—CH_2—S \\ | \\ S—CH_2—S \end{smallmatrix}$ s. Syst. No. 3008.

Polymerer Thioformaldehyd, Thiometaformaldehyd $(CH_2S)_x$. *B.* Bei 10-stündigem Einleiten von H_2S in eine siedende, mit NH_3 übersättigte Lösung von Hexamethylentetramin (Wohl, *B.* 19, 2345; Baumann, Fromm, *B.* 24, 1468); der gebildete Niederschlag wird nacheinander mit Wasser und HCl gewaschen, mit Eisessig und Alkohol ausgekocht. — Eigentümlich riechendes Pulver. F: 175—176°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Nicht unzersetzt flüchtig. Verbindet sich nicht mit $HgCl_2$ oder $PbCl_4$.

Methylen-bis-methylsulfon, Bis-methylsulfon-methan $C_3H_8O_4S_2 = CH_2(SO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Oxydation von (aus $CH_3 \cdot SH$, CH_2Cl_2 und NaOH erhältlichem) $CH_2(S \cdot CH_3)_2$ durch $KMnO_4$ (Baumann, Kast, *H.* 14, 55). Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des Dimethyldimethylentrisulfons (s. S. 594) (Baumann, *B.* 23, 1875). — Tafeln (aus Wasser). F: 142—143°. Unzersetzt flüchtig. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Methandithiol-diäthyläther, Methylen-bis-äthylsulfid $C_5H_{12}S_2 = CH_2(S \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln von Natriumäthylmercaptid mit Methylenjodid (Claesson, *J. pr.* [2] 15, 176; Fromm, *A.* 253, 155). Durch Kondensation von Äthylmercaptan und Formaldehyd mittels Salzsäure (Bayer & Co., D. R. P. 97207; *C.* 1898 II, 524). — Übelriechende Flüssigkeit. Kp: 184° (Cl.). Spez. Gew.: 0,987 bei 20° (Cl.). — Wird von Salpetersäure zu Äthansulfonsäure $C_2H_5 \cdot SO_3H$ oxydiert (Cl.). Mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung entsteht das Sulfon $CH_2(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (F., *A.* 253, 156).

Methylen-bis-äthylsulfon, Bis-äthylsulfon-methan $C_5H_{12}O_4S_2 = CH_2(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln von Methylen-bis-äthylsulfid mit einer 5%igen Lösung von $KMnO_4$ unter Zusatz von etwas H_2SO_4 (Fromm, *A.* 253, 156). Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des Diäthyldimethylentrisulfons (s. u.) (Baumann, *B.* 23, 1875). Aus Trithio-orthoameisensäure-triäthylester mittels $KMnO_4$ und verd. Schwefelsäure (Holmberg, *B.* 40, 1742; vgl. Baumann, *B.* 19, 2811). — Blättchen (aus Wasser). F: 104°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, schwer in Äther (Bau., *B.* 19, 2811). — Gibt mit Bromwasser $CBr_2(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (Bau., *B.* 19, 2811) und mit Jodjodkaliumlösung $CI_2(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (Fr.). Letztere Verbindung entsteht auch bei der Einw. von Jod auf das Dikaliumsalz des Disulfons (Bischoff, Schröter, *B.* 30, 487). Liefert bei längerem Kochen mit Formaldehyd in Alkohol die Verbindung $(C_2H_5 \cdot SO_2)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (Kötz, *B.* 33, 1123).

Verbindung von Methylen-bis-äthylsulfid mit Äthyljodid und Jodoform $C_{11}H_{24}I_8S_2 = CH_2[S(C_2H_5)_2(I) \cdot CHI_3]_2$. F: 125° (Bayer & Co., D. R. P. 97207; *C.* 1898 II, 524).

Methylen-bis-isobutylsulfon, Bis-isobutylsulfon-methan $C_9H_{20}O_4S_2 = CH_2[SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch aus (1 Mol.) Formaldehyd und (2 Mol.) Isobutylmercaptan und Behandeln des entstandenen Produktes mit angesäuerter $KMnO_4$-Lösung (Stuffer, *B.* 23, 3231). — Krystalle. F: 85°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. — Gibt mit Bromwasser $CBr_2(SO_2 \cdot C_4H_9)_2$.

Methylen-bis-isoamylsulfon, Bis-isoamylsulfon-methan $C_{11}H_{24}O_4S_2 = CH_2[SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Man leitet HCl in ein Gemisch von Formaldehyd und Isoamylmercaptan und oxydiert das ölige Disulfid mit $KMnO_4$ (POSNER, *B.* **36**, 298). — Krystalle (aus Alkohol). F: 138—139°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig und Benzol.

Dimethyldimethylentrisulfon $C_4H_{10}O_6S_3 = CH_3\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_3$. *B.* Man sättigt eine neutrale Lösung von Formaldehyd mit Schwefelwasserstoff, schüttelt die Lösung mit Äther und behandelt das in den Äther übergegangene Öl mit CH_3I und Natronlauge. Das ölige Reaktionsprodukt oxydiert man in saurer Lösung mit $KMnO_4$ in der Kälte, erwärmt zuletzt und filtriert heiß. Beim Erkalten scheidet sich Dimethyldimethylentrisulfon aus, gelöst bleibt Methylen-bis-methylsulfon (s. o.) (BAUMANN, *B.* **23**, 1872). — Prismen (aus Wasser). F: 184—185°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Eisessig, unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol. Löslich in Natronlauge. — Gibt mit Bromwasser die Verbindung $SO_2(CBr_2\cdot SO_2\cdot CH_3)_2$.

Diäthyldimethylentrisulfon $C_6H_{14}O_6S_3 = C_2H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt das beim Sättigen von Formaldehyd mit H_2S erhaltene Produkt mit Natronlauge und C_2H_5Br und oxydiert das Reaktionsprodukt mit $KMnO_4$, wie bei der Darstellung des Dimethyldimethylentrisulfons (s. o.) (BAUMANN, *B.* **23**, 1875). — Blättchen (aus Wasser). F: 149°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

2. Äthanal, Oxoäthan, Acetaldehyd, Essigsäurealdehyd, „leichter Sauerstoffäther", gewöhnlich schlechthin Aldehyd genannt, $C_2H_4O = CH_3\cdot CHO$.

Vorkommen.

Im rohen Holzgeist (KRÄMER, GRODZKI, *B.* **9**, 1921; MABERY, *Am.* **5**, 258). Im Vorlaufe des rektifizierten (über Kohle filtrierten) Spiritus (KRÄMER, PINNER, *B.* **2**, 403; **4**, 787; TRILLAT, *C.* **1906** I, 581). Im Runkelrübenbranntwein (PIERRE, PUCHOT, *A.* **163**, 253). Im Wein (ROESER, *Ch. Z.* **17**, Repertorium S. 80; KERP, *C.* **1904** II, 57), namentlich bei gewissen „Weinkrankheiten" (TRILLAT, *C. r.* **136**, 171; **143**, 1244). In ätherischen Ölen (POWER, KLEBER, *Ar.* **232**, 642; vgl.: SEMMLER, Die ätherischen Öle, Bd. I [Leipzig 1906], S. 565). Im Rohpetroleum zu etwa 0,001°/₀ (ROBINSON, *C.* **1899** I, 1065). Im Schwelwasser der Braunkohlendestillationen (ROSENTHAL, *Z. Ang.* **14**, 665).

Bildung.

Aus Verbindungen der C_2-Reihe. Acetaldehyd bildet sich bei der Dehydrogenation des Äthylalkohols durch Katalysatoren bei mehr oder minder hohen Temperaturen. Diese Reaktion ist auf mannigfache Weise ausgeführt worden. So bildet sich Acetaldehyd beim Leiten von Äthylalkohol durch ein eisernes Rohr bei 710—750° (IPATJEW, *B.* **34**, 598; *B.* **35**, 1048), durch ein Glasrohr bei 800—820° (I., *B.* **34**, 3580; *B.* **36**, 1992), durch ein Platinrohr bei 610—630° (I., *B.* **34**, 3583; **36**, 1994), durch ein Porzellanrohr bei 750—780° (I., *B.* **35**, 1048) oder durch ein Kupferrohr bei 780—800° (I., *B.* **35**, 1048; vgl. auch I., *B.* **36**, 1993). Durch Überleiten von Äthylalkohol über Zink bei 620—650° (I., *B.* **34**, 3585, vgl. auch I., *B.* **36**, 1995); über Zinkstaub bei 550° (I., *B.* **34**, 3585), sowie über Messing bei 650—660° (I., *B.* **34**, 3586). Durch Überleiten von Äthylalkohol über Zinkoxyd bei 660—680°, über Eisenoxyd bei 620° oder über Zinnoxyd bei 650° (I., *B.* **35**, 1050), sowie über Kupferoxyd bei 620° (I., *B.* **36**, 1993); Zinkoxyd, Zinnoxyd und Kupferoxyd werden hierbei teilweise zu den Metallen reduziert, die in feinverteiltem Zustande als Kontaktagenzien wirken. Durch Überleiten von Äthylalkohol über fein verteiltes Kupfer bei 200—330°; Nickel oder Kobalt, sowie Platinmohr können das Kupfer nicht ersetzen, da sie bereits bei relativ niedriger Temperatur den entstehenden Acetaldehyd in Kohlenoxyd und Methan spalten (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **136**, 738, 922; vgl. dazu IPATJEW, *B.* **36**, 1992). Durch Überleiten von Methylalkohol bei 375—385° über Bäckerkohle (braise de boulanger), die bei Rotglut ausgeglüht ist (LEMOINE, *C. r.* **144**, 357; **146**, 1363; *Bl.* [4] **3**, 938). Durch Überleiten von Äthylalkohol bei 480° über Quarzpulver, das man durch Zerkleinern eines reinen durchsichtigen Krystalles herstellt (SENDERENS, *Bl.* [4] **1**, 695). Beim Auftropfen von Äthylalkohol auf stark erhitztes Zinkchlorid (GREENE, *Bl.* [2] **29**, 457; LE BEL, GR., *Am.* **2**, 20, 22). — Durch Oxydation von Äthylalkohol mittels Luftsauerstoffes bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von Platinschwarz (DÖBEREINER, *Gm.* I, S. 556, 611). Man saugt Luft durch erwärmten Äthylalkohol und leitet das Gasgemisch über erhitzte Kupferdrahtnetze (ORLOW, *C.* **1908** II, 581; vgl. ferner O., *C.* **1908** II, 1500). Aus Äthylalkohol und Luft bei 150—300° in Gegenwart von Kohle oder Torf (DENNSTEDT, HASSLER, D. R. P. 203848; *C.* **1908** II, 1750). Beim Leiten eines aus Luft, Äthylalkoholdampf und Wasserdampf bestehenden Gemisches über erhitzten Kupfer-

asbest (WALTER, D. R. P. 168291; C. 1906 I, 1199). Aus Äthylalkohol in geringen Mengen bei einfachem Kontakt verdünnter, alkoholhaltiger Flüssigkeiten mit der Luft; die Bildung wird gefördert, wenn die Lösung oxydable Körper, wie SO_2, $FeSO_4$, FeO, MnO usw. enthält; Sonnenlicht erhöht die Oxydation (MATHIEU, C. 1905 II, 782). Beim Stehen von alkoholischem Ammoniak und metallischem Kupfer unter Luftzutritt (HAEUSSERMANN, Ch. Z. 29, 667, Fußnote). Aus Äthylalkohol unter dem Einfluß der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Sauerstoff (COMANDUCCI, C. 1909 I, 1530). Durch elektrolytische Oxydation von Äthylalkohol in verdünnter Schwefelsäure (DONY-HÉNAULT, Z. El. Ch. 6, 533; vgl. dazu SLABOSZEWICZ, Ph. Ch. 42, 343). Bei der Oxydation von Äthylalkohol mit Braunstein und Schwefelsäure (LIEBIG, A. 14, 135; vgl. DÖBEREINER, Gm. I, S. 585, 611), mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (L., A. 14, 135; STAEDELER, J. pr. [1] 76, 54), mit Chlor (L., A. 14, 137), mit Salpetersäure (D: 1,25) (L., A. 14, 137) oder mit Persulfat (NAMIAS, C. 1900 II, 806). Beim Erhitzen von Benzophenon mit Äthylalkohol auf 300—320°, wobei das Benzophenon in Benzhydrol übergeht (KERP, B. 28, 1476). Bei der Einw. von Sonnenlicht auf eine Lösung von Benzophenon in Äthylalkohol, wobei das Benzophenon in Benzpinakon übergeht (vgl. CIAMICIAN, SILBER, B. 33, 2911). — Aus verdünntem (2,5—10%igem) Äthylalkohol unter dem Einfluß von lebender Hefe bei reichlichem Luftzutritt; die Aldehydbildung erfolgt bei Gegenwart von Hefe intensiver als bei Gegenwart von Kontaktsubstanzen, wie Holzkohle, Platinschwamm, $FeCl_3$, HCl usw. (TRILLAT, SAUTON, C. r. 146, 996; 147, 77). Die kleinen Mengen Acetaldehyd, die bei der Alkoholgärung des Zuckers auftreten können (vgl. SCHÜTZENBERGER, DESTREM, J. 1879, 1007; LINOSSIER, ROUX, Bl. [3] 4, 704), sind kein normales Gärungsprodukt, sondern entstehen durch nachträgliche Oxydation des Alkohols an der Luft in Gegenwart von Hefe (TRILLAT, C. r. 146, 645).

Acetaldehyd entsteht auch beim Leiten von Diäthyläther durch ein mit Glasstücken gefülltes, glühendes Glasrohr (LIEBIG, A. 14, 134). Durch Überleiten von Diäthyläther über Zink bei 750° (IPATJEW, B. 34, 3587). Man leitet ein Gemisch von Diäthyläther und Luft, das man auf 100° vorwärmt, über glühende Kupferdrahtnetze (ORLOW, C. 1908 II, 1500). — Aus Äthylamin in Wasser mittels Sauerstoffs in Gegenwart von Kupfer (W. TRAUBE, SCHÖNEWALD, B. 39, 179). — Man leitet Acetylen in Schwefelsäure (D: 1,35), verdünnt die erhaltene Lösung mit Wasser und destilliert (LAGERMARK, ELTEKOW, B. 10, 637). Beim Leiten von Acetylen durch eine siedende Lösung von 3 Vol. konz. Schwefelsäure und 7 Vol. Wasser; die Reaktion wird befördert durch Zusatz von etwas HgO (ERDMANN, KÖTHNER, Z. a. Ch. 18, 56). Beim Erwärmen von Acetylen mit Wasser in Gegenwart von $HgBr_2$ (KUTSCHEROW, B. 14, 1540; vgl. ferner K., B. 17, 13). Beim Kochen der (aus Acetylen und Mercurinitrat erhältlichen) Verbindung $OHC\cdot C(Hg\cdot NO_3) {<}{}^{Hg}_{Hg}{>} O$ mit verdünnten Säuren (ERDMANN, KÖTHNER, Z. a. Ch. 18, 55; K. A. HOFMANN, B. 31, 2784). Theoretisches über die Bildung aus Acetylen in Gegenwart von $HgCl_2$ oder $HgBr_2$: K. A. HOFMANN, B. 32, 874. Beim Einleiten von Acetylen in salpetersäurehaltiges Wasser, in welchem Platinmohr aufgeschwemmt ist (NIEUWLAND, C. 1905 I, 1585). — Aus Vinylbromid C_2H_3Br und Quecksilberacetat (SAIZEW, Z. 1867, 675; LINNEMANN, A. 143, 347), wobei neben freiem Aldehyd ein weißer Niederschlag von der Zusammensetzung $C_2H_4O+Hg_2Br_2$ sich bildet. — Beim Leiten eines Gemisches von Äthan mit Luft über eine glühende Kontaktmasse, die aus Kupfer, Bimsstein, Asbest oder Kupferoxydasbest besteht (GLOCK, D. R. P. 109015; C. 1900 II, 304). — Aus Äthylenbromid und Wasser bei 150—160° (CARIUS, A. 131, 172). Beim Erhitzen von Glykolchlorhydrin im Rohr auf 184°, neben Äthylenchlorid (KRASSUSKI, C. 1902 II, 20). Beim Erhitzen von Glykolchlorhydrin mit Wasser auf 100°, neben Äthylenglykol (KRASSUSKI, C. 1902 II, 19). Durch gelindes Erhitzen von Glykoljodhydrin mit $Pb(OH)_2$ (CHARON, PAIX-SÉAILLES, C. r. 130, 1408). Beim Erhitzen von Äthylenglykol mit Zinkchlorid auf etwa 250° (WURTZ, A. 108, 86). Beim Leiten von Äthylenoxyd durch ein Rohr, das man auf 400—420° erhitzt (NEF, A. 335, 201). Beim Leiten von Äthylenoxyd über Aluminiumoxyd, das man auf 200° erhitzt (IPATJEW, LEONTOWITSCH, B. 36, 2017). Über den Mechanismus der Bildung von Acetaldehyd aus Glykol, Äthylenoxyd oder Di-äthylenäther $\overline{CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2}$ vgl. FAWORSKI, C. 1907 I, 16. — Acetaldehyd entsteht bei der Zersetzung von Natrium-nitroäthan durch überschüssige verdünnte Schwefelsäure in der Kälte (NEF, A. 280, 267). — Beim Leiten eines Gemisches von Essigsäure-Dampf mit Wasserstoff über erhitzte Metalle (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 185932; C. 1907 II, 655). Über die Reduzierbarkeit von Acetiminoäther $CH_3\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$ zu Aldehyd s. HENLE, B. 35, 3040, 3042. Bei der Destillation eines Gemisches von essigsaurem und ameisensaurem Calcium (LIMPRICHT, RITTER, A. 97, 369), neben Aceton und Äthylalkohol (PAGLIANI, B. 10, 2056). Bei der Destillation von essigsaurem Calcium mit oxalsaurem Calcium und Calciumhydroxyd (BOGUSCH, B. 8, 164).

Durch Aufbau aus Verbindungen der C_1-Reihe. Bildung von Acetaldehyd aus einem Gemisch von Kohlenoxyd und Methan unter dem Einfluß der dunklen elektrischen Ent-

ladung: LOSANITSCH, JOVITSCHITSCH, *B.* 30, 137. Man stellt durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Orthoameisensäureester das Acetaldehyd-diäthylacetal dar (TSCHITSCHIBABIN, *B.* 37, 186), das sich zum Aldehyd verseifen läßt.

Durch Abbau aus Verbindungen höherer Kohlenstoffreihen. Acetaldehyd entsteht (neben Acrolein als Hauptprodukt und anderen Produkten) beim Erhitzen eines Glycerin-Borsäure-Gemisches (LOCKEMANN, LIESCHE, *J. pr.* [2] 71, 488). — Beim Erwärmen des α-Brompropionsäureamids mit wäßr. oder alkoh. Kalilauge (MOSSLER, *M.* 29, 71). Beim Erhitzen von Milchsäure mit verdünnter Schwefelsäure auf 130° (ERLENMEYER, *Z.* 1868, 343). Das Mercurisalz der Milchsäure zerfällt beim Kochen seiner wäßr. Lösung unter Bildung von Kohlensäure, Acetaldehyd, freier Milchsäure und dem Mercurosalz dieser Säure (GUERBET, *C. r.* 146, 133; *Bl.* [3] 27, 805; [4] 3, 427). Bei der elektrolytischen Oxydation von milchsaurem Kalium in wäßr. Lösung (KOLBE, *A.* 113, 244). Beim Erhitzen von Lactylmilchsäure $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ auf 250—260°, neben anderen Produkten (ENGELHARDT, *A.* 70, 243). Man behandelt Alanin unter Kühlung mit der äquimolekularen Menge NaOCl in Wasser und zersetzt die gebildete Lösung des Natriumsalzes von N-Chloralanin durch Erwärmen (LANGHELD, *B.* 42, 392, 2368; D. R. P. 226226; *C.* 1910 II, 1104). — Durch Erhitzen von Acetylendicarbonsäure mit 7 Tln. Wasser auf 300° entstehen etwas Acetaldehyd und Paraldehyd (DESGREZ, *A. ch.* [7] 3, 219). — Bei der trocknen Destillation von β-Oxy-α.α-dialkylbuttersäuren, z. B. von β-Oxy-α.α-diäthylbuttersäure (SCHNAPP, *A.* 201, 72; vgl. ferner JONES, *A.* 226, 287). — Bei der Oxydation von m-Aminophenol mittels Sulfomonopersäure (neben anderen Produkten) (BAMBERGER, CZERKIS, *J. pr.* [2] 68, 475). — Bei der trocknen Destillation des Rohrzuckers (VÖLCKEL, *A.* 87, 303). — Bei der Oxydation von Albumin aus Blut, Casein, Fibrin oder Leim (GUCKELBERGER, *A.* 64, 46, 86), sowie von Weizenkleber (KELLER, *A.* 72, 31) mittels Mangansuperoxyds und Schwefelsäure.

Darstellung [1]).

Man destilliert ein Gemenge von 4 Tln. 80°/₀igem Äthylalkohol, 6 Tln. Braunstein, 6 Tln. Schwefelsäure und 4 Tln. Wasser (LIEBIG, *A.* 14, 133) oder 100 Tln. Äthylalkohol, 150 Tln. $K_2Cr_2O_7$ und 200 Tln. Schwefelsäure, welche vorher mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt wird (STÄDELER, *J. pr.* [1] 76, 55; *J.* 1859, 329). Vom gut gekühlten Destillat wird ein Teil abdestilliert, dieser mit $CaCl_2$ vermischt und dann am Rückflußkühler bis zum Kochen erhitzt. Die Dämpfe leitet man in trocknen Äther, der nachher mit Ammoniakgas gesättigt wird. Zwei Teile des hierbei entstehenden Niederschlages (Aldehydammoniak) werden in 3 Tln. H_2O gelöst und mit einem Gemenge von 3 Tln. H_2SO_4 und 5 Tln. H_2O destilliert. Die Aldehyddämpfe leitet man durch ein auf 22° erwärmtes Chlorcalciumrohr. — Man erwärmt ein Gemisch von 110 g konz. Schwefelsäure und 200 g Wasser, bis es eben zu sieden beginnt und läßt nach Entfernung der Flamme langsam eine Lösung von 200 g $Na_2Cr_2O_7$ in 200 g Wasser einfließen, die man mit 100 g Äthylalkohol versetzt hat. Den überdestillierenden Aldehyd fängt man in einer eisgekühlten Vorlage auf. Zur Reinigung führt man den rohen Aldehyd zunächst in Aldehydammoniak über; zu diesem Zwecke erhitzt man das Destillat zum gelinden Sieden, läßt die Dämpfe durch einen Rückflußkühler streichen, der mit 30° warmem Wasser gefüllt ist, fängt sie in Äther auf und sättigt die ätherische Aldehydlösung mit Ammoniakgas. 10 g des sich ausscheidenden Aldehydammoniaks löst man in 10 g Wasser, gibt zu der Lösung ein Gemisch von 15 g konz. Schwefelsäure und 20 g Wasser und destilliert den Aldehyd auf dem Wasserbade ab (GATTERMANN, Praxis des organischen Chemikers, 12. Aufl. [Leipzig 1914], S. 159—161). — Darstellung durch Destillation von Paraldehyd (s. Syst. No. 2952) mit 2—3 Tropfen konz. Schwefelsäure: HOLLMANN, *Ph. Ch.* 43, 131. — Darstellung durch Leiten von Äthylalkoholdämpfen über fein verteiltes Kupfer bei 200—330°: SABATIER, SENDERENS, *C. r.* 136, 738, 922.

Eigenschaften.

Acetaldehyd ist eine farblose, in der Verdünnung angenehm und erfrischend riechende Flüssigkeit, deren Dämpfe beim Einatmen eine Art Brustkrampf hervorrufen. — Erstarrt bei starker Abkühlung. F: —120,6° (LADENBURG, KRÜGEL, *B.* 33, 638), —124,6° (GUTTMANN, *Am. Soc.* 29, 347). — Kp_{760}: 20,8° (KOPP, *A.* 64, 214). — D^0: 0,80092 (KOPP, *A.* 64, 214). D^7: 0,8009 (CARRARA, FERRARI, *G.* 36 I, 425). D^{10}_{10}: 0,79509; D^{15}_{15}: 0,79138; D^{20}_{20}: 0,78761 (PERKIN, *Soc.* 45, 475). D^{-4}_{4}: 0,81312; D^{0}_{4}: 0,80561; D^{4}_{4}: 0,80058; D^{20}_{4}: 0,78326 (PERKIN, *Soc.* 51, 816). $D^{0}_{4\,vac}$: 0,8045; $D^{10}_{4\,vac}$: 0,792 (WALDEN, *Ph. Ch.* 55, 219). — Löst sich in Wasser unter Erwärmung und ist mit diesem in allen Verhältnissen mischbar (LIEBIG,

[1]) Über technische Verfahren zur Darstellung von Acetaldehyd aus Acetylen, welche nach dem für die 4. Auflage geltenden Schlußtermin [1. I. 1910] bekannt geworden sind, vgl. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. I [Berlin-Wien 1914], S. 93.

A. 14, 139); wird aus der wäßr. Lösung durch Chlorcalcium abgeschieden (LIEBIG, *A.* 14, 139). Über die eventuelle Existenz eines Hydrats $CH_3 \cdot CHO + H_2O = CH_3 \cdot CH(OH)_2$ (Aldehydrol) vgl.: RAMSAY, YOUNG, *Phil. Transact. Roy. Soc.* 1886 I, 117; PERKIN, *Soc.* 51, 815; BROWN, PICKERING, *Soc.* 71, 774. Hydratbildung bei tiefer Temperatur: COLLES, *Soc.* 89, 1249. Spezifisches Brechungsvermögen von Acetaldehyd-Wasser-Gemischen: HOMFRAY, *Soc.* 87, 1435. Ionisierungsvermögen des Acetaldehyds: COFFETTI, *G.* 33 I, 61; WALDEN, *Ph. Ch.* 54, 141. Assoziationsgrad: CARRARA, FERRARI, *G.* 36 I, 425. — n_α^{20}: 1,32975; n_β^{20}: 1,33588; n_γ^{20}: 1,33937 (LANDOLT, *Ann. d. Physik* 122, 555). Molekularbrechungsvermögen des Acetaldehyddampfes: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 361. — Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* 66, 395, 435. Viscosität: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 574; THORPE, RODGER, *Transact. Roy. Soc. A* 185, 507; WALDEN, *Ph. Ch.* 55, 219. — Molekulare Verbrennungswärme für flüssigen Acetaldehyd bei konstantem Volum: 278,86 Cal., bei konstantem Druck: 279,16 Cal. (BERTHELOT, DELÉPINE, *C. r.* 130, 1047); für Acetaldehyddampf bei konstantem Druck: 281,90 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* 52, 343). — Magnetische Suszeptibilität: MESLIN, *C. r.* 140, 237; PASCAL, *Bl.* [4] 5, 1113. Dielektrizitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 308; WALDEN, *Ph. Ch.* 54, 141. Elektrisches Leitvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 46, 133. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *C. r.* 132, 823; *A. ch.* [8] 8, 324; 9, 137. Ionisation des Acetaldehyddampfes durch Radiumstrahlen: LABY, *C.* 1907 II, 127; KLEEMAN, *C.* 1907 II, 127; durch sekundäre γ-Strahlen: KLEEMAN, *C.* 1909 II, 1195. Acetaldehyd hat schwach saure Eigenschaften (H. EULER, *B.* 39, 345). Dissoziationskonstante: H. EULER, *B.* 39, 346.

Chemisches Verhalten.

Polymerisation, Kondensation und Verharzung. Reiner Acetaldehyd verändert sich weder bei längerem Erhitzen noch bei anhaltendem Kochen, noch auch bei längerem Aufbewahren; er erleidet aber unter der katalytischen Einw. sehr geringer Mengen gewisser Substanzen Polymerisation zu Metaldehyd (s. S. 602) und Paraldehyd (Syst. No. 2952); beide Polymere entstehen in den meisten Fällen gleichzeitig, und zwar bei niederer Temperatur vorzugsweise Metaldehyd, bei mittlerer oder höherer Temperatur Paraldehyd (KEKULÉ, ZINCKE, *A.* 162, 142). So geht Acetaldehyd auf Zugabe eines Tropfens konz. Schwefelsäure unter explosionsartigem Aufkochen in Paraldehyd über (K., Z.). Weniger energisch wirkt verdünnte Schwefelsäure (K., Z.; vgl.: WEIDENBUSCH, *A.* 66, 155). Bei der Einw. von verdünnter Salpetersäure auf Acetaldehyd bei 0° entstehen Metaldehyd und Paraldehyd (WEID., *A.* 66, 155); bei längerer Einw. der Salpetersäure wird der zunächst entstehende Paraldehyd zu Glyoxal, Essigsäure und geringen Mengen von Oxalsäure und Ameisensäure oxydiert (LJUBAWIN, Ж. 13, 496; *B.* 14, 1713). Die Bildung von Paraldehyd aus Acetaldehyd erfolgt ferner bei der Einw. von schwefliger Säure (GEUTHER, CARTMELL, *A.* 112, 16; K., Z.), von Chlorkohlenoxyd, Zinkchlorid, Spuren Chlorwasserstoff (K., Z.), von Äthyljodid und Cyangas (LIEBEN, *A. Spl.* 1, 114). Läßt man Chlorwasserstoffgas, Chlorkohlenoxyd, schweflige Säure oder verdünnte Schwefelsäure auf Acetaldehyd unter Eiskühlung einwirken, so erhält man Metaldehyd neben Paraldehyd (K., Z.; vgl. ferner LIEBIG, *A.* 14, 141; FEHLING, *A.* 27, 319). Gleichgewicht zwischen Acetaldehyd und Paraldehyd: HOLLMANN, *Ph. Ch.* 43, 130.

Acetaldehyd wird durch eine Reihe von Agenzien zu β-Oxybutyraldehyd (Aldol) (Syst. No. 113) kondensiert, der seinerseits leicht unter Wasserabspaltung in Crotonaldehyd (Syst. No. 90) übergeht; daher kann dieser auch direkt aus Acetaldehyd entstehen. Bei der Einw. von verdünnter Salzsäure auf Acetaldehyd wird Aldol und daneben bei längerer Einw. der Säure Dialdan $C_8H_{14}O_3$ (Syst. No. 113) erhalten (WURTZ, *C. r.* 74, 1361; *Bl.* [2] 28, 169). Aldol gewinnt man auch als erstes Einwirkungsprodukt beim Erwärmen von Acetaldehyd mit einer Spur $ZnCl_2$ und wenig Wasser im Rohr auf 90°; in gleicher Weise wirken verdünnte wäßrige Lösungen von Kaliumformiat, Kaliumacetat und Pottasche bei 100°, sowie trockne Pottasche bei gewöhnlicher Temperatur (MICHAEL, KOPP, *Am.* 5, 182; vgl. NEWBURY, CALKIN, *Am.* 12, 523); ferner Natriumacetat in konz. wäßr. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur und Soda in fester Form bei 40—50° oder in wäßr. Lösung bei 10° (HALPERN, *M.* 22, 61). In Gegenwart von neutralen Alkalisalzen, wie K_2SO_4, KCl, KNO_3 bleibt der Acetaldehyd unverändert (MICHAEL, KOPP). Crotonaldehyd entsteht beim Erhitzen von Acetaldehyd mit konz. wäßr. Lösungen von Kaliumformiat, Natriumacetat oder Seignettesalz auf 100° (LIEBEN, *A. Spl.* 1, 117), sowie beim Erhitzen mit sehr wenig $ZnCl_2$ und etwas Wasser im Rohr auf 100° (KEKULÉ, *A.* 162, 96; vgl. MICHAEL, KOPP, *Am.* 5, 184). Über Nebenprodukte bei der Umwandlung von Acetaldehyd zu Crotonaldehyd in Gegenwart von Natriumacetat vgl. ZEISEL, v. BITTÓ, *M.* 29, 591. Acetaldehyd liefert in 95%iger Lösung bei der Einw. einer 15%igen Natriumsulfitlösung in der Kälte und Destillation des Reaktionsproduktes (Aldol) Crotonaldehyd und etwas Crotonsäure (SEYEWETZ, BARDIN, *C. r.* 141, 259; *Bl.* [3] 33, 1312). Läßt man Acetaldehyd, der mit Chlorwasserstoffgas gesättigt ist, einige Tage stehen, so bilden sich Croton-

aldehyd, Chlorbutyraldehyd und eine Verbindung $C_{10}H_{18}O_3Cl_2$ (Blättchen oder Tafeln; F: 98°; unlöslich in Wasser) (KEKULÉ, *A.* **162**, 102). Sättigt man kalt gehaltenen Aldehyd mit Chlorwasserstoff und destilliert das Reaktionsprodukt sofort im Vakuum, so erhält man die Verbindung $CH_3 \cdot CHCl \cdot OH$, die beim Stehen unter Bildung von Wasser in „Äthylidenoxychlorid" $(CH_3 \cdot CHCl)_2O$ übergeht (HANRIOT, *A. ch.* [5] **25**, 220; vgl. dazu: LIEBEN, *A.* **106**, 336; **178**, 43; GEUTHER, LAATSCH, *A.* **218**, 13). Über Bildung von „Aldehydaldolbenzoat" durch Einw. von Natrium und Benzoylchlorid auf Aldehyd vgl. S. 600. Erhitzt man Aldehyd mit Zinkspänen auf 100°, so bilden sich Crotonaldehyd, etwas Aldol und ein Aldehyd $C_8H_{12}O_2$ (Syst. No. 95) (RIBAN, *C. r.* **75**, 97; *Bl.* [2] **18**, 63). Läßt man Acetaldehyd auf stark erhitztes Chlorzink tropfen, so entstehen Wasser, Paraldehyd, Crotonaldehyd, Äthylen, Propylen und andere Kohlenwasserstoffe (GREENE, *Am.* **2**, 25).

Über Polymerisation von Acetaldehyd zu Essigsäureäthylester durch Aluminiumäthylat s. S. 600.

Bei der Einw. von wäßr. Alkalien auf Acetaldehyd entstehen gelbbraune harzige Produkte, sogenanntes „Aldehydharz"; dieses liefert bei der Destillation über Zinkstaub Benzol-Homologe, bei der Oxydation und bei der Kalischmelze aromatische Carbonsäuren; vgl.: LIEBIG, *A.* **14**, 140; WEIDENBUSCH, *A.* **66**, 153; CIAMICIAN, *M.* **1**, 199; LIEBEN, *A. Spl.* **1**, 122; *M.* **22**, 307; MICHAEL, KOPP, *Am.* **5**, 188; PUCHOT, *A. ch.* [6] **9**, 422. Wäßrige Lösungen von kaustischen Alkalien, deren Konzentration 0,1% nicht übersteigt, bewirken weder die Bildung von Aldol oder Crotonaldehyd, noch von Aldehydharz (MC LEOD, *Am.* **37**, 27). Läßt man alkoh. Kalilauge auf wäßr. Acetaldehyd längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so erhält man Metaldehyd, Paraldehyd und wenig Crotonaldehyd neben Aldol (?) (PERKIN, *Soc.* **43**, 88; vgl. indessen HALPERN, *M.* **22**, 62). — Digeriert man Acetaldehyd mit Barytwasser und fällt dann den Baryt mit Kohlensäure aus, so erhält man beim Eindampfen der vom Bariumcarbonat und von Aldehydharz abfiltrierten Lösung einen gummiartigen Sirup („Aldehydgummi") (TOLLENS, *B.* **17**, 660).

Zersetzung durch Wärme und Elektrizität. Acetaldehyd zersetzt sich bei 400° in Methan und Kohlenoxyd; bei 600° und darüber treten außerdem Kohle und Wasserstoff als Zersetzungsprodukte auf (BONE, SMITH, *Soc.* **87**, 913; vgl.: IPATJEW, *B.* **35**, 1049). Geht in Gegenwart von Al_2O_3 bei 350° in Paraldehyd über (IPATJEW, *C.* **1906** II, 87). — Acetaldehyd-Dampf zerfällt unter dem Einfluß elektrischer Entladungen von hoher Frequenz unter Bildung von Wasser, Kohlenoxyd, Acetylen und Methan; daneben werden in geringer Menge andere Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff erhalten (JACKSON, NORTHALL-LAURIE, *Soc.* **89**, 1193). Einw. der dunkeln elektrischen Entladung auf Acetaldehyd: LOSANITSCH, *B.* **42**, 4397. Über die Einw. der dunkeln elektrischen Entladung auf feuchte Acetaldehyddämpfe vgl. LÖB, *Z. El. Ch.* **12**, 309; *C.* **1906** II, 692. Einw. der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 565, 672. Zersetzung durch elektrische Schwingungen: v. HEMPTINNE, *Ph. Ch.* **25**, 294.

Oxydation, Reduktion, Einwirkung der Halogene. Acetaldehyd ist leicht entzündlich und brennt mit blaß leuchtender Flamme (LIEBIG, *A.* **14**, 139). Er wird leicht zu Essigsäure oxydiert und wirkt demgemäß als Reduktionsmittel. Schon an der Luft findet Bildung von Essigsäure statt (vgl. LIEBIG, *A.* **14**, 139). Reduziert alkalische Kupferlösung (vgl. TOLLENS, *B.* **14**, 1950). Ammoniakalische Silberlösung wird — namentlich in Gegenwart von fixem Alkali (vgl. TOLLENS, *B.* **15**, 1635) — unter Spiegelbildung reduziert. Bei der langsamen Oxydation von Acetaldehyd mit Sauerstoff unterhalb der Entzündungstemperatur entsteht zunächst Formaldehyd (BONE, STOCKINGS, *Soc.* **85**, 724). Acetaldehyd wird unter dem Einfluß der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Sauerstoff zu Essigsäure oxydiert (COMANDUCCI, *C.* **1909** I, 1530). Gibt bei der anodischen Oxydation in Natriumsulfatlösung und in schwefelsaurer Lösung Essigsäure, neben sehr geringen Mengen Kohlenoxyd und Kohlensäure; in alkalischer Lösung entsteht Ameisensäure (HEIMROD, LEVENE, *B.* **41**, 4446; vgl.: LAW, *Soc.* **87**, 202). Reduktionspotential: BAUR, *B.* **34**, 3733. — Bei der Einw. von Chlorgas auf trocknen Acetaldehyd entstehen Acetylchlorid $CH_3 \cdot COCl$ und [α-Chloräthyl]-acetat $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CHCl \cdot CH_3$ (s. Syst. No. 159) (WURTZ, *A.* **102**, 94; *Bl.* [2] **14**, 384 Anm. 2; *Z.* **1871**, 362). KRÄMER und PINNER (*B.* **3**, 384; *A.* **158**, 39; KRÄMER, *B.* **3**, 791) erhielten bei der Einw. von Chlor auf Acetaldehyd, indem sie anfangs durch eine Kältemischung kühlten und dann allmählich auf 100° erwärmten, *a.a.β*-Trichlorbutyraldehyd (s. S. 664) (vgl. dazu auch FREUNDLER, *C. r.* **143**, 683; *Bl.* [4] **1**, 68). Leitet man Chlor in eine wäßr. Acetaldehydlösung, die man zunächst durch eine Kältemischung kühlt und dann allmählich auf 100° erhitzt, so erhält man Dichloracetaldehyd und Chloral (WURTZ, VOGT, *Bl.* [2] **17**, 404; vgl. PINNER, *B.* **4**, 256; *A.* **179**, 25). — Acetaldehyd wird in verdünnter wäßr. Lösung durch Brom zu Essigsäure oxydiert (BUGARSKY, *Ph. Ch.* **48**, 67). Bei der Einw. von Bromdampf, der durch Kohlensäure verdünnt ist, entsteht Dibromacetaldehyd (HAARMANN, *B.* **3**, 758; PINNER, *A.* **179**, 67). Einw. von Brom auf Paraldehyd: FREUNDLER, *C. r.* **140**, 795, 1693; *Bl.* [4] **1**, 67, 73. — Verdünnte Salpetersäure oxydiert Acetaldehyd

zu Essigsäure (LIEBIG, *A.* 14, 140). Mit nitrohydroxylaminsaurem Natrium entsteht Acethydroxamsäure (ANGELI, ANGELICO, *G.* 33 II, 241). Verhalten von Acetaldehyd gegen Wasserstoffsuperoxyd: BAEYER, VILLIGER, *B.* 33, 2484. Einw. von $FeCl_3$ auf Acetaldehyd im Sonnenlicht: BENRATH, *J. pr.* [2] 72, 226. Bei der Oxydation mit überschüssiger normaler Kaliumpermanganatlösung in Gegenwart von überschüssiger Kalilauge entstehen neben Essigsäure, die das Hauptprodukt ist, CO_2 und Oxalsäure (DENIS, *Am.* 38, 565, 569).

Acetaldehyd liefert beim Leiten über feinverteiltes Nickel in Gegenwart von Wasserstoff bei 80°, besser noch bei 140° Äthylalkohol (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* 137, 301). Wird unter dem Einfluß der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Wasserstoff zu Äthylalkohol reduziert (COMANDUCCI, *C.* 1909 I, 1530). Bei der Reduktion des Acetaldehyds mittels Natriumamalgams in schwach salzsaurer Lösung entstehen Äthylalkohol (WURTZ, *A.* 123, 142) und geringe Mengen α-Methyltrimethylenglykol (KEKULÉ, *A.* 162, 310). Durch Reduktion mit Magnesiumamalgam in Benzollösung entsteht α-Methyltrimethylenglykol (MEUNIER, *C. r.* 134, 473; KLING, ROY, *C. r.* 144, 1112; *Bl.* [4] 1, 697). TISCHTSCHENKO und WORONKOW (*C.* 1906 II, 1556) erhielten bei der Einw. von Magnesiumamalgam das Monoacetat des α-Methyltrimethylenglykols $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$, neben Aldol und Crotonaldehyd. Bei der Einw. von Rhodiummohr auf Ameisensäure in Gegenwart von Acetaldehyd entstehen Alkohol und CO_2 (SCHADE, *Ph. Ch.* 57, 19).

Einwirkung von anorganischen Sauerstoffsäuren und von Phosphorhalogeniden. Acetaldehyd verbindet sich mit Hydrosulfiten zu Verbindungen, die in der Kälte nicht reduzierend wirken, aber in der Wärme Hydrosulfit regenerieren (Höchster Farbw., D. R. P. 165280; *C.* 1905 II, 1752). — Acetaldehyd vereinigt sich mit sauren schwefligsauren Salzen (Disulfiten) zu den Salzen der acetaldehydschwefligen Säure (s. S. 605), aus deren wäßr. Lösung beim Kochen der Aldehyd wieder abgespalten wird (BUNTE, *A.* 170, 308); Geschwindigkeit der Reaktion mit Natriumdisulfit: STEWART, *Soc.* 87, 186. — Beim Einleiten von Acetaldehyddämpfen in rauchende Schwefelsäure (50% Anhydridgehalt) entsteht Acetaldehyddisulfonsäure $(HO_3S)_2CH \cdot CHO$ (Syst. No. 95) (DELÉPINE, *C. r.* 133, 876; *Bl.* [3] 27, 8). Bei Anwendung von konz. Schwefelsäure erhält man reichlich Crotonaldehyd, kleine Mengen eines Dimeren des Crotonaldehyds $C_8H_{12}O_2$ und Harz (DELÉPINE, *C. r.* 133, 877; 147, 1317; *Bl.* [3] 27, 8; *A. ch.* [8] 16, 138). Dieselben Produkte entstehen bei der Einw. von überschüssiger konz. Schwefelsäure auf Paraldehyd (DEL.). — Einw. von unterphosphoriger Säure: VILLE, *A. ch.* [6] 23, 350; MARIE, *A. ch.* [8] 3, 407.

Acetaldehyd gibt mit Phosphortrichlorid ein öliges Produkt, das bei der Zersetzung mit Wasser Oxyäthyl-phosphinsäure $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot PO(OH)_2$ liefert (FOSSEK, *M.* 7, 31). Phosphorpentachlorid gibt mit Acetaldehyd Äthylidenchlorid $CH_3 \cdot CHCl_2$ (GEUTHER, *A.* 105, 321; BEILSTEIN, *A.* 113, 110). Phosphorpentabromid bildet eine unbeständige, bei 135—145° siedende Verbindung $C_4H_7BrO_2$, die beim Erhitzen mit Natriumalkoholat in Acetal übergeht; die rohe, noch mit Phosphoroxybromid und Phosphortribromid gemengte Verbindung gibt beim Erhitzen auf 170—190° Äthylenbromid (TAWILDAROW, Ж. 7, 129; *A.* 176, 17). Bei der Einw. von PCl_3Br_2 auf Acetaldehyd entsteht Äthylidenbromid (PATERNÒ, PISATI, *B.* 5, 289).

Einwirkung von Ammoniak, Hydroxylamin, Hydrazin, von Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff. Beim Einleiten von NH_3 in Acetaldehyd entsteht Aldehydammoniak (Syst. No. 3796) (LIEBIG, *A.* 14, 144). SCHIFF (*A. Spl.* 6, 2) erhielt bei 5—6-monatelangem Stehen von Acetaldehyd mit alkoholischem Ammoniak Hydracetamid (s. S. 608). Einw. von Natriumamid: MEUNIER, DESPARMET, *C. r.* 144, 275; *Bl.* [4] 1, 345. — Mit Hydroxylamin liefert Acetaldehyd das Acetaldoxim (s. S. 608) (V. MEYER, *B.* 15, 1526 Anm.; PETRACZEK, *B.* 15, 2784). Hydrazin-hydrat erzeugt in explosionsartiger Reaktion das Acetaldazin (s. S. 609) (CURTIUS, ZINKEISEN, *J. pr.* [2] 58, 325). — Über die Einw. von Schwefelwasserstoff auf Acetaldehyd s. BAUMANN, *B.* 23, 67. — Phosphorwasserstoff PH_3 wirkt für sich nicht ein; bei Gegenwart von HCl entsteht aber die Verbindung $(C_2H_4O)_4PH_4Cl$ (MESSINGER, ENGELS, *B.* 21, 329). Eine analoge Verbindung $(C_2H_4O)_4PH_4I$ entsteht in heftiger Reaktion durch Einw. von PH_4I auf Aldehyd (GIRARD, *A. ch.* [6] 2, 9).

Einwirkung von anorganischen Quecksilberverbindungen. Beim Schütteln der wäßr. Lösung von Acetaldehyd mit Quecksilberoxyd in Gegenwart von Soda entsteht eine weiße Hg-Verbindung, welche mit Säuren wieder Acetaldehyd liefert (NEF, *A.* 298, 317). Eine stark verd. wäßr. Lösung von Acetaldehyd löst bei Gegenwart von etwas Alkali Quecksilberoxyd auf unter Bildung einer wasserlöslichen Acetaldehydquecksilberverbindung, welche keine Aldehydreaktion mehr zeigt. Diese Verbindung polymerisiert sich aber sehr leicht zu unlöslichem Trimercuridialdehyd $(C_4H_8O_5Hg_3)_x$ (s. S. 602) (AULD, HANTZSCH, *B.* 38, 2684). Nach K. A. HOFMANN (*B.* 33, 1330) wird Acetaldehyd bei längerem Kochen mit Quecksilberoxyd und wäßrig-alkoholischer Alkalilauge zunächst in Trimercurialdehyd $HO \cdot Hg(O <^{Hg}_{Hg} >)C \cdot CHO$, dann in Trimercuriessigsäure $HO \cdot Hg(O <^{Hg}_{Hg} >)C \cdot CO_2H$ und

schließlich in das Mercarbid $[HO\cdot Hg(O<^{Hg}_{Hg}>)C-]_2$ (s. bei Oxalsäure, Syst. No. 170) übergeführt. Versetzt man eine wäßrige, Acetaldehyd enthaltende Lösung von Mercuriacetat bei etwa 0° mit Natronlauge bis zur alkal. Reaktion, so entsteht eine amorphe Verbindung $C_2H_4O_2Hg$ (s. S. 602) (Lasserre, *C.* 1905 II, 1125). Acetaldehyd reagiert mit einer Lösung von HgO in Na_2SO_3 bei Gegenwart von Alkali unter Bildung einer unlöslichen Verbindung $C_2H_2O_2Hg_2$ (s. S. 602) (Leys, *Bl.* [3] 33, 1317). Läßt man Acetaldehyd mit einer Lösung von Quecksilbersulfat stehen, so entsteht eine krystallinische weiße Verbindung $C_2H_4O_7SHg_3$ (s. S. 602) (Denigès, *C. r.* 128, 429; *A. ch.* [7] 18, 396). Bei der Einw. einer mit Salpetersäure angesäuerten Quecksilbernitratlösung auf Acetaldehyd entsteht als weißer Niederschlag eine Verbindung $C_2HO_4NHg_3$ (s. bei Glyoxylsäure, Syst. No. 279) (K. A. Hofmann, *B.* 31, 2213).

Beispiele für die Einwirkung auf organische Verbindungen. Beim Erhitzen von Acetaldehyd mit Äthylalkohol wird Acetal (Äthyliden-diäthyläther) gebildet (Geuther, *A.* 126, 64). Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt die Acetalbildung durch Stehenlassen mit Alkohol, der 1% HCl enthält (E. Fischer, Giebe, *B.* 30, 3053). Beim Sättigen eines Gemisches von Acetaldehyd und Äthylalkohol mit Chlorwasserstoff unter Kühlung entsteht $CH_3\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$ (Wurtz, Frapolli, *A.* 108, 226). Bei der Einw. von Aluminiumäthylat entsteht hauptsächlich Essigsäureäthylester (69%), daneben werden Aldol, Crotonaldehyd, Äthylalkohol, β-Oxybuttersäureäthylester, β-Acetoxybuttersäureäthylester, das Monoacetat des β-Butylenglykols $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot OC\cdot CH_3$, das Diacetat des β-Butylenglykols, Acetal (?), Paraldehyd (?) und Crotonsäure erhalten (Tischtschenko, *C.* 1906 II, 1309). Acetaldehyd reagiert mit Äthyl-mercaptan in Gegenwart von HCl unter Bildung von Acetaldehyd-diäthylmercaptal $CH_3\cdot CH(S\cdot C_2H_5)_2$ (Baumann, *B.* 18, 884). Über Bildung von Acetalen mit 1.2-Glykolen s. Lochert, *A. ch.* [6] 16, 47, 77. Bedingungen für die Kondensation von Mannit mit Paraldehyd: Meunier, *Bl.* [3] 29, 739.

Bei monatelangem Stehen einer wäßrigen Lösung von Acetaldehyd und Formaldehyd mit Kalk entsteht Pentaerythrit $C(CH_2\cdot OH)_4$ (Tollens, Wigand, *A.* 265, 317; vgl. dazu Mc Leod, *Am.* 37, 26, 37). Gibt mit Propionaldehyd in Gegenwart von Kaliumcarbonat-Lösung das 2-Methyl-butanol-(3)-al-(1) $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$ (Schmalzhofer, *M.* 21, 671), mit Formisobutyraldol $HO\cdot CH_2\cdot (CH_3)_2C\cdot CHO$ das 2.2-Dimethylpentandiol-(1.3)-al-(5) $HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CHO$ (Schachner, *M.* 26, 65).

Acetaldehyd liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 180° Acetaldehyddiacetat $CH_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (Geuther, *A.* 106, 250). Beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 100° entsteht $CH_3CHCl(O\cdot CO\cdot CH_3)$ (Simpson, *A.* 109, 156). Bei der Einw. von Natrium in einer Wasserstoffatmosphäre auf ein Gemisch von Aldehyd und Benzoylchlorid in absolutem Äther entsteht Aldehydaldolbenzoat $CH_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH<^{O}_{O}>CH\cdot CH_3$ (Syst. No. 2691) (Freer, *A.* 293, 328). Aldehyd, sowie Paraldehyd liefern mit Phosgen Äthylidenchlorid (Eckenroth, *B.* 18, 518). Acetaldehyd gibt mit Acetessigester in Gegenwart von kondensierenden Mitteln (Chlorwasserstoff, Piperidin, Diäthylamin) Äthyliden-acetessigester (vgl. Knoevenagel, *B.* 31, 735) bezw. Äthyliden-bis-acetessigester (vgl.: Rabe, Elze, *A.* 323, 99; Knoevenagel, *B.* 36, 2119).

Bei der Einw. von p-Toluolsulfinsäure auf Acetaldehyd entsteht die Verbindung $CH_3\cdot CH(OH)\cdot SO_2\cdot C_7H_7$ (Kohler, Reimer, *Am.* 31, 166).

Durch Zinkdiäthyl entsteht sek.-Butylalkohol (Wagner, *A.* 181, 263). Mit Acetylendimagnesiumbromid werden zwei diastereoisomere Hexin(3)-diole(2.5) $CH_3\cdot CH(OH)\cdot C\vdots C\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ gebildet (Dupont, *C. r.* 149, 1382; vgl. Jozitsch, *Bl.* [3] 32, 552). Mit α-Bromisobuttersäureester und Zink entsteht Trimethyläthylenmilchsäureäthylester $CH_3\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Ephrussi, Reformatski, Ж. 28, 600). Mit 9-Bromphenanthren und Magnesium entsteht Methylphenanthryl-carbinol (Pschorr, *B.* 39, 3128).

Wasserfreie Blausäure verbindet sich langsam mit Acetaldehyd zu Milchsäurenitril (Simpson, Gautier, *Z.* 1867, 660). Durch Einw. von Ammoniumcyanid und darauf von starker Salzsäure entsteht α-Amino-propionsäure (Ljubavin, *B.* 14, 2686). — Acetaldehyd gibt mit salzsaurem Glykokollester und KCN ein Reaktionsprodukt, das beim Verseifen mit Salzsäure die Säure $HO_2C\cdot CH_2\cdot HN\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ liefert (Stadnikow, *B.* 40, 4351; *C.* 1908 I, 1534); mit salzsaurem α-Aminobuttersäurenitril bezw. salzsaurem α-Aminobuttersäureäthylester und KCN entsteht ein Produkt, das beim Verseifen mit HCl ein Gemisch der krystallinischen und der flüssigen α-Propio-iminobuttersäure $HO_2C\cdot CH(C_2H_5)\cdot HN\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ liefert (St., *B.* 40, 4353; *C.* 1908 I, 1534). Beim Einleiten von Cyansäuredampf in Acetaldehyd entsteht unter Kohlensäureentwicklung Trigensäure $HN<^{CO\cdot NH}_{CO\cdot NH}>CH\cdot CH_3$ (Syst. No. 3888) (Liebig, Wöhler, *A.* 59, 296; Herzig, *M.* 2, 398). — Acetaldehyd liefert mit Traubenzucker und Zinkhydroxydammoniak α.μ-Dimethyl-imidazol (Windaus, *B.* 39, 3887). — Kondensation von Acetaldehyd mit m-Toluylendiamin: Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 143893; *C.* 1903 II, 476.

Acetaldehyd wirkt als negativer Katalysator auf Acrolein, indem er dessen Polymerisation verlangsamt; er erhöht also die Haltbarkeit des Acroleins (LOCKEMANN, LIESCHE, *J. pr.* [2] 71, 491).

Analytisches.

Über den Nachweis von Acetaldehyd s. auch die allgemeinen Carbonyl- und Aldehyd-Reaktionen S. 555—556. — Acetaldehyd gibt mit Nitroprussidnatrium und Alkali eine kirschrote Färbung, während Formaldehyd hiermit keine Farbenreaktion liefert (v. BITTÓ, *A.* 267, 376). Sehr verdünnte Lösungen von Acetaldehyd geben mit Nitroprussidnatrium in Gegenwart von aliphatischen sekundären Aminen oder auch von Piperidin eine Blaufärbung (RIMINI, *C.* 1898 II, 277; LEWIN, *B.* 32, 3389; vgl. SIMON, *C. r.* 125, 1105). Diese Reaktion, welche von Ammoniak aufgehoben wird, zeigen Formaldehyd, Aceton sowie viele andere Aldehyde und Ketone nicht (SIMON). — Mit einer Lösung von 3 g $AgNO_3$ in 30 g Ammoniak (D: 0,923), die mit einer Lösung von 3 g NaOH in 30 ccm Wasser gemischt ist, erfolgt bei Verdünnungen bis 1:10000 deutliche Spiegelbildung (vgl. TOLLENS, *B.* 15, 1635). — Versetzt man einige Tropfen $\frac{n}{10}$-Sublimatlösung mit Kalilauge, fügt 2—3 ccm der auf Aldehyd zu prüfenden Flüssigkeit hinzu und erwärmt kurze Zeit, so wird bei Anwesenheit von Aldehyd das Quecksilberoxyd weiß (AULD, HANTZSCH, *B.* 38, 2684). Zur Unterscheidung von Formaldehyd geeignet ist die Reaktion des Acetaldehyds mit einer Lösung von HgO in Na_2SO_3 bei Gegenwart von Alkali; hierbei liefert Acetaldehyd einen weißen Niederschlag von der Zusammensetzung $C_2H_3O_2Hg_3$ (LEYS, *Bl.* [3] 33, 1316; *C.* 1905 II, 855). — Nachweis im Spiritus mittels salzsauren m-Phenylendiamins: WINDISCH, *Fr.* 27, 514.

Volumetrische Bestimmung des Acetaldehyds mittels $K_2Cr_2O_7$ und verdünnter Schwefelsäure: BOURCART, *Fr.* 29, 609. — Man trägt 10 ccm einer auf 7—8% Aldehyd verdünnten Lösung in etwa 40 ccm einer zuvor genau neutralisierten 10%igen Na_2SO_3-Lösung ein und titriert mittels H_2SO_4 von bekanntem Gehalt in Gegenwart von einem Tropfen einer 2%igen alkoholischen Phenolphthaleinlösung; die Flüssigkeiten sind auf 4—5° zuvor abzukühlen. Die Berechnung erfolgt nach der Gleichung: $2SO_3Na_2 + 2CH_3\cdot CHO + H_2SO_4 = (NaHSO_3 + CH_3CHO)_2 + Na_2SO_4$. Die Gegenwart von Alkohol, Paraldehyd und Acetal stört nicht (SEYEWETZ, BARDIN, *Bl.* [3] 33, 1000). — Quantitative colorimetrische Bestimmung von Acetaldehyd in Äthylalkohol mit schwefligsaurer Fuchsinlösung: PAUL, *Fr.* 35, 648. — Titrimetrische Bestimmung geringer Mengen in äthylalkoholischer Lösung (durch schweflige Säure): ROCQUES, *C. r.* 127, 526, 764.

Additionelle Verbindungen des Acetaldehyds.

$2C_2H_4O + 3HCl$ F: 18° (MC INTOSH, *Am. Soc.* 28, 588). — $2C_2H_4O + 3HBr$ F: —15° (MC I.). — $3C_2H_4O + 2HI$ F: —32° (MC I.). — $3C_2H_4O + MgBr_2$. Quadratische Tafeln. F: ca. 80° (MENSCHUTKIN, *C.* 1906 II, 1838; 1907 I, 1742). — $C_2H_4O + SbCl_5$. Gelblichweiße Nadeln (aus Chloroform). Zersetzt sich an der feuchten Luft (ROSENHEIM, STELLMANN, *B.* 34, 3379).

Desmotrope Form des Acetaldehyds.

Als solche kann betrachtet werden:

Äthenol, Vinylalkohol $C_2H_4O = CH_2{:}CH\cdot OH$. (In reinem Zustande nicht bekannt.) Nach POLECK, THÜMMEL (*B.* 22, 2879) ist der Vinylalkohol ein ständiger Begleiter des käuflichen Diäthyläthers; er entsteht schon bei der Bereitung des Äthers, und zwar neben Wasserstoffsuperoxyd infolge der Einw. des Luftsauerstoffs, bildet sich aber auch bei der Oxydation des Diäthyläthers durch Wasserstoffsuperoxyd, Ozon oder Chromsäure. NEF (*A.* 298, 327) nimmt an, daß das im käuflichen Diäthyläther anwesende Oxydationsprodukt nicht Vinylalkohol, sondern Divinyläther $(CH_2{:}CH)_2O$ sei.

Die Entfernung des Vinylalkohols aus dem käuflichen Diäthyläther kann erfolgen durch wiederholtes Schütteln mit Wasser, durch alkalische Quecksilbermonooxychlorid-Lösung, durch Behandeln mit Brom, durch Phenylhydrazin; letzteres bewirkt Abscheidung in Form von Acetaldehydphenylhydrazon (P., TH.).

Die Anwesenheit des Vinylalkohols im käuflichen Diäthyläther erkennt man an folgenden Reaktionen: Beim Schütteln mit einem Gemisch aus (1 Vol.) gesättigter Sublimatlösung und ($4^1/_2$ Vol.) gesättigter Kaliumdicarbonat-Lösung entsteht ein amorpher, weißer Niederschlag der Zusammensetzung $C_2H_3O_2Cl_3Hg_3$ (s. S. 602) (P., TH., *B.* 22, 2879). Beim Schütteln mit konz. Salzsäure tritt eine blau-violette Färbung auf, welche bald in Dunkelbraun übergeht (RIMINI, *G.* 29 I, 390). Beim Schütteln mit Vanadinsäure und Pyrogallussäure tritt eine rosa bis rotbraune Färbung auf (MATIGNON, *C. r.* 138, 82).

Durch Kali wird der Vinylalkohol vollständig zersetzt. CrO_3 oder $KMnO_4$ oxydieren hauptsächlich zu Essigsäure (P., TH.).

Basisches Quecksilbersalz des Vinylalkohols (?) $C_4H_6O_3Hg_3 = (CH_2:CH\cdot O)_2Hg + HgO$. *B.* Aus Acetaldehyd und frisch gefälltem HgO in Gegenwart von Soda (NEF, *A.* 298, 316). Weißes Pulver. Zersetzt sich an feuchter Luft unter Bildung von Acetaldehyd. — „Vinylquecksilberoxychlorid" $C_2H_3O_2Cl_3Hg_3$. *B.* Durch Schütteln von käuflichem Äther mit einem Gemisch aus (1 Vol.) gesättigter Sublimatlösung und (4,5 Vol.) gesättigter Pottaschelösung (P., TH.). Weißer amorpher Niederschlag. Bläht sich bei 170° stark auf. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. Löst sich in Salzsäure, Jodwasserstoffsäure usw.; unlöslich in konzentrierter Schwefelsäure. Mit Brom entstehen Bromalhydrat oder Bromoform und Ameisensäure; mit Jod entsteht Jodoform. Mit H_2S in Gegenwart von Wasser entstehen Thioacetaldehyd und Trithioacetaldehyd; Schwefelammonium erzeugt Acetamid. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht neben einem weißen alkalilöslichen, durch Säure fällbaren Produkt $C_2HOCl_2Hg_3$ ein in Alkali unlösliches, dunkles und beim Erhitzen gegen 157° äußerst heftig explodierendes Produkt $C_2H_5O_4Hg_4$ [$= C_2HHg + Hg(OH)_2 + Hg_2(OH)_2$?]. Dieses löst sich in warmer Essigsäure und liefert ein krystallisiertes Acetat $C_2H(O\cdot CO\cdot CH_3)_3Hg_4$, aus dem es durch Kalilauge wieder erzeugt wird.

Alkyläther des Vinylalkohols sowie deren Substitutionsprodukte s. S. 433 bis 434.

Verbindungen unbekannter Struktur, die aus Acetaldehyd erhalten wurden.

Verbindung $C_2H_7O_3NS$ aus Acetaldehyd und Ammoniumdisulfit s. bei Aldehydammoniak, Syst. No. 3796.

Verbindung $C_2H_4O_2Hg$. *B.* Man versetzt eine wäßr., Acetaldehyd enthaltende Mercuriacetatlösung bei etwa 0° langsam mit Natronlauge (LASSERRE, *C.* 1906 II, 1125). — Blaßgelbliches amorphes Pulver. Verpufft beim Erhitzen an der Luft bei 180°. Sehr wenig löslich. Färbt fuchsinschweflige Lösung lebhaft. Hinterläßt beim Eindunsten seiner salzsauren Lösung im Vakuum $HgCl_2$-Krystalle.

Trimercuridialdehyd $(C_4H_2O_2Hg_3)_x$. *B.* Beim Erwärmen von Quecksilberoxyd mit wäßr. Acetaldehydlösung und etwas Alkali (AULD, HANTZSCH, *B.* 38, 2684). — Weißes unlösliches Pulver. Zersetzt sich gegen 100°. Salzsäure spaltet in Acetaldehyd und $HgCl_2$.

Verbindung $C_2H_2O_2Hg_2 = Hg:HC\cdot CH\langle{}^{O}_{O}\rangle Hg$ (?). *B.* Zu einer Lösung von 1 g HgO in 100 ccm 5%iger Natriumsulfitlösung fügt man Acetaldehydlösung und darauf stark verdünnte Kalilauge (LEYS, *C.* 1905 II, 855; *Bl.* [3] 33, 1319). — Weißes Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

Verbindung $C_2H_4O_7SHg_3$. *B.* Durch Stehenlassen von Acetaldehyd mit schwefelsaurer Quecksilberoxydlösung (DENIGÈS, *C. r.* 128, 429; *A. ch.* [7] 18, 396). — Weiße Krystalle, fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem Wasser. Beim Kochen mit Salzsäure wird Acetaldehyd regeneriert.

Polymere des Acetaldehyds.

Meta-acetaldehyd, Metaldehyd. Zeigt bei der kryoskopischen Bestimmung in Phenollösung die Molekulargröße $(C_2H_4O)_4$, in Thymollösung die Molekulargröße $(C_2H_4O)_6$ (HANTZSCH, OECHSLIN, *B.* 40, 4341; vgl. BURSTYN, *M.* 23, 738). — *B.* Aus Acetaldehyd beim Hinzufügen von kleinen Mengen HCl, $COCl_2$, SO_2 oder verdünnter Schwefelsäure und sofortiger Abkühlung durch eine Kältemischung (KEKULÉ, ZINCKE, *A.* 162, 146). Aus Aldehyd mittels eines Stückchens $CaCl_2$ oder $ZnCl_2$ bei gewöhnlicher Temperatur (K., Z.). — *Darst.* Man leitet durch Aldehyd einige Blasen HCl oder SO_2 und kühlt sofort durch ein Kältegemisch, filtriert nach ein bis zwei Stunden den gefällten Metaldehyd ab und destilliert das Filtrat mit etwas Schwefelsäure; hierdurch wird der entstandene Paraldehyd wieder in Aldehyd übergeführt; beim Stehen im Kältegemisch erhält man dann eine neue Menge Metaldehyd usf. (KEKULÉ, ZINCKE, *A.* 162, 146; vgl. HOLLMANN, *Ph. Ch.* 43, 132). Zur Reinigung wäscht man den Metaldehyd mit Aldehyd, krystallisiert aus heißem Alkohol um und wäscht mit Benzol (B., *M.* 23, 732). — Nadeln oder tetragonale Prismen (HAUSHOFER, *J.* 1883, 362). Unlöslich in Wasser (K., Z., *A.* 162, 148); fast unlöslich bei Siedetemperatur in CS_2, Aceton und Eisessig (B., *M.* 23, 732). Löst sich in Aldehyd bei 19° zu ca. 0,25%; die Löslichkeit in Paraldehyd ist noch geringer (HOLLMANN, *Ph. Ch.* 43, 157); Äthylenbromid löst bei 20° etwa 1/4% Metaldehyd (B., *M.* 23, 732); siedender Alkohol löst 1,8%, siedender Äther 0,5% (ZECCHINI, *G.* 22 II, 587); 100 ccm $CHCl_3$ lösen bei 26° 1,034 g und bei Siedehitze 4,235 g; 100 ccm Benzol lösen bei 23° 0,12 g und bei Siedehitze 0,181 g Metaldehyd (HANRIOT, OECONOMIDES, *A. ch.* [5] 25, 227); Phenol und Thymol lösen beim Schmelzpunkt über 3% (B., *M.* 23, 732). Kryoskopisches Verhalten in absoluter Schwefelsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* 61, 289. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 804,976 Cal. (LUGININ, *C. r.* 108, 620). Elektrisches Leitvermögen in absoluter Schwefelsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* 61, 299. — Sublimiert beim Erhitzen in Nadeln unter teilweiser Rückbildung

von monomolekularem Acetaldehyd (K., Z., *A.* **162**, 148). Ein stärkerer Zerfall ist erst bei 80° und darüber bemerkbar (B., *M.* **23**, 734). Beim Erhitzen im Rohr auf ca. 200° ist der Übergang von Metaldehyd in Aldehyd vollständig (B., *M.* **23**, 737; vgl. auch GEUTHER, *A.* **106**, 252; K., Z., *A.* **162**, 148); der Aldehyd kann dann in Paraldehyd übergehen (TRÖGER, *B.* **25**, 3316, FRIEDEL, *Bl.* [3] **9**, 384; vgl. dazu HANTZSCH, OECHSLIN, *B.* **40**. 4341). Metaldehyd dissoziiert auch beim Erwärmen mit Lösungsmitteln; der Zerfall ist bei 80° schon merklich (B., *M.* **23**, 732). Auch bei der Destillation mit wenig verdünnter Schwefelsäure entsteht Aldehyd (K., Z., *A.* **162**, 149). Läßt man etwas Chlorwasserstoffgas zu Metaldehyd treten, so verschwindet dieser allmählich unter Bildung von aldehydhaltigem Paraldehyd (K., Z., *A.* **162**, 149). Metaldehyd wird durch Alkalien nicht gebräunt (HANRIOT, OECONOMIDES, *A. ch.* [5] **25**, 232). FEHLINGsche Lösung, $KMnO_4$ und Chromsäuregemisch sind ohne Wirkung (HANR., OE.). Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Metaldehyd in Chloroform entsteht Chloral (HANR., OE.). Phosphorpentachlorid führt in Äthylidenchlorid über (K., Z., *A.* **162**, 149). Beim Erhitzen von Metaldehyd im Ammoniakstrome entsteht Aldehydammoniak (HANR., OE.). Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin (PETRACZEK, *B.* **16**, 829). Wird durch Erhitzen mit Zinkdimethyl im Rohr auf 100° nicht angegriffen (B., *M.* **23**, 737).

Paraldehyd $C_6H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH{<}^{O-CH(CH_3)}_{O-CH(CH_3)}{>}O$ s. Syst. No. 2952.

Funktionelle Derivate des Acetaldehyds.

a) Acetale (Kuppelungsprodukte des Acetaldehyds mit einwertigen Alkoholen usw).

Acetaldehyd-dimethyl-acetal, α.α-Dimethoxy-äthan, Äthylidendimethyläther $C_4H_{10}O_2 = CH_3\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. *V.* Im rohen Holzgeist (DANCER, *A.* **132**, 240). — *B.* Bei der Oxydation eines Gemisches von Methylalkohol und Äthylalkohol mit MnO_2 und H_2SO_4 (WURTZ, *A. ch.* [3] **48**, 373). Durch Einleiten von Chlorwasserstoff bei 0° in ein Gemisch aus 1 Vol. Acetaldehyd und 2 Vol. Methylalkohol (CLAUS, TRAINER, *B.* **19**, 3004). — *Darst.* 1 Vol. Acetaldehyd, 2 Vol. Methylalkohol und $^1/_4$ Vol. Eisessig werden auf 100° erhitzt (ALSBERG, *J.* **1864**, 485). — Kp: 64,4°; spez. Gew.: 0,8787 bei 0°, 0,8590 bei 14°, 0,8476 bei 25° (DANCER), 0,8655 bei 22° (BACHMANN, *A.* **218**, 44). Kp: 62,7—63,3° bei 751,6 mm; spez. Gew.: 0,8013 bei 62,7°/4° (R. SCHIFF, *A.* **220**, 104). Capillaritätskonstante beim Siedepunkt: R. SCHIFF. *A.* **223**, 74. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 619,0 Cal. (DELÉPINE. *C. r.* **131**, 685).

Acetaldehyd-monoäthylacetal, „Acetaldehyd-äthylhalbacetal", α-Oxy-α-äthoxy-äthan, Äthyl-[α-oxy-äthyl]-äther $C_4H_{10}O_2 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Elektrolyse eines Gemenges von Äthylalkohol mit 5% verdünnter Schwefelsäure, neben Acetaldehyd, Essigäther, Äthylformiat und Acetal (RÉNARD, *C. r.* **80**, 105; *B.* **8**, 132). — Kp: 80—90°. — Wird durch Chromsäure zu (2 Mol.-Gew.) Essigsäure oxydiert.

JACOBSEN (*B.* **4**, 215) erhielt einen gleich zusammengesetzten, aber schon unter 50° siedenden Körper bei der Einw. von Wasser auf $CH_3\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$.

Acetaldehyd-methyl-äthyl-acetal, α-Methoxy-α-äthoxy-äthan, Äthylidenmethyläthyläther $C_5H_{12}O_2 = CH_3\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. Existiert nicht nach RÜBENCAMP (*A.* **225**, 267). Der Äthylidenmethyläthyläther (Kp: 85°), welchen WURTZ (*J.* **1856**, 597) durch Destillation eines Gemenges von Methylalkohol und Äthylalkohol mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure erhielt, und welchen BACHMANN (*A.* **218**, 52) aus Monochloräther $CH_3\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$ und Natriummethylat bereitete, läßt sich durch Fraktionieren völlig in Äthylidendimethyläther (Kp: 64°) und Acetal (Kp: 104°) zerlegen.

Acetaldehyd-diäthyl-acetal, α.α-Diäthoxy-äthan, Äthylidendiäthyläther, gewöhnlich kurz **Acetal** genannt, $C_6H_{14}O_2 = CH_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *V.* Im Rohspiritus, der über Kohle filtriert ist (GEUTHER, *A.* **126**, 63; KRÄMER, PINNER, *B.* **2**, 403; **4**, 788; TRILLAT, *C.* **1906** I, 581). — *B.* Bei der Oxydation des Äthylalkohols (DÖBEREINER, *Gm.* I, S. 805; LIEBIG, *A.* **5**, 25; **14**, 156; STAS, *A. ch.* [3] **19**, 146; *A.* **64**, 322). Beim Zutropfen von Acetaldehyd zu der stark gekühlten Mischung von Äthylalkohol und salzsaurem Formiminoäther (s. Syst. No. 156) (CLAISEN, *B.* **31**, 1014). Aus Monochloräther $CH_3\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$ und Natriumäthylat (WURTZ, FRAPOLLI, *A. ch.* [3] **56**, 139). Bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Orthoameisensäuretriäthylester (TSCHITSCHIBABIN, *B.* **37**, 188). — *Darst.* Man destilliert 2 Tle. Äthylalkohol mit 3 Tln. Braunstein, 3 Tln. H_2SO_4 und 2 Tln. H_2O, bis 3 Tle. Flüssigkeit übergegangen sind; das Destillat wird rektifiziert, mit $CaCl_2$ behandelt und wieder destilliert, bis der größere Teil übergegangen ist; man scheidet aus dem Destillat das Acetal durch $CaCl_2$ ab und erhitzt es mit konz. Natronlauge im zugeschmolzenen Rohre auf 100°, um Aldehyd und Essigäther zu zerstören (WURTZ, *A. ch.* [3] **48**, 370). 1 Vol. Acetaldehyd, 3 Vol. Äthylalkohol und $^1/_2$ Vol. Eisessig werden auf 100° erhitzt (GEUTHER, *A.* **126**, 65). Eine größere Ausbeute wird erzielt, wenn man einige Tage lang nicht selbstentzündlichen

Phosphorwasserstoff durch ein auf —21° abgekühltes Gemisch gleicher Volume Acetaldehyds und absoluten Äthylalkohols leitet (ENGEL, DE GIRARD, *J.* 1880, 694). Man läßt das Gemisch von 20 g Acetaldehyd mit 80 g Äthylalkohol, in welchem 1% trocknes HCl-Gas gelöst ist, 18 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, fügt dann das gleiche Volumen Wasser hinzu, in dem zur Neutralisation der Salzsäure K_2CO_3 aufgelöst ist, äthert das abgeschiedene Öl aus, wäscht es mit Wasser, trocknet mit K_2CO_3 und fraktioniert; Ausbeute: 27 g (E. FISCHER, GIEBE, *B.* 30, 3053).

Flüssigkeit von aromatischem Geruch. $Kp_{21,79}$: 21°; Kp_{60}: 37,1°; $Kp_{130,55}$: 50,5°; Kp_{760}: 102,2° (KAHLBAUM, Siedetemperatur und Druck, S. 90); $Kp_{744,4}$: 103,7—104,3° (BRÜHL, *A.* 203, 25); $Kp_{751,9}$: 103,2° (SCHIFF, *A.* 220, 104). D^0_4: 0,8461; D^{25}_4: 0,8202 (WALDEN, *Ph. Ch.* 65, 141); D^{20}_4: 0,8314 (BRÜHL); D^{22}_4: 0,821 (STAS, *A.* 64, 322); $D^{102,2}_4$: 0,7364 (SCHIFF). — Löslich in 18 Vol. Wasser bei 25° (STAS). In allen Verhältnissen mit Alkohol mischbar (STAS). Chlorcalcium scheidet es aus der alkoholischen Lösung erst auf Zusatz von Wasser ab (STAS). — n^{20}_α: 1,38000; n^{20}_D: 1,38193; n^{20}_γ: 1,39007 (BRÜHL). — Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* 65, 141; 66, 387. Capillaritätskonstante beim Siedepunkt: SCHIFF, *A.* 223, 74. — Verdampfungswärme: LUGININ, *A. ch.* [7] 13, 360. Molekulare Verbrennungswärme für flüssiges Acetal bei konstantem Volum: 920,7 Cal. (RIVALS, *A. ch.* [7] 12, 540); 928,9 Cal. (DELÉPINE, *C. r.* 131, 685), bei konstantem Druck: 918,584 Cal. (LUGININ, *C. r.* 100, 64), 923,2 Cal. (RIVALS), 930,35 Cal. (DELÉPINE). Spezifische Wärme: LUGININ, *A. ch.* [7] 13, 323. Kritische Temperatur: PAWLEWSKI, *B.* 16, 2633. — Magnetische Empfindlichkeit: PASCAL, *Bl.* [4] 5, 1113. Dielektrizitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 310. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] 8, 326; 9, 133.

Acetal reduziert nicht ammoniakalische Silberlösung (STAS, *A.* 64, 324). CrO_3 oxydiert zu Essigsäure (ST.). Bei der Einw. von Chlor entsteht $CHCl_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ (PINNER, *B.* 5, 148). Wird von HI-Gas leicht in Äthyljodid und Acetaldehyd zerlegt (LIPPERT, *A.* 276, 165). Liefert mit PCl_5 Äthylchlorid und Monochloräther $CH_3\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$ (GEUTHER, BACHMANN, *A.* 218, 39). Kalilauge wirkt auf Acetal nicht ein (ST.). Liefert bei längerem Kochen mit P_2O_5 in Gegenwart von Chinolin Äthyl-vinyl-äther (S. 433) (CLAISEN, *B.* 31, 1021). Acetal wird beim Erhitzen mit überschüssigem Methylalkohol auf ca. 120° fast vollständig in Äthyliden-dimethyläther verwandelt (GEUTHER, BACHMANN, *A.* 218, 48). Beim Erhitzen mit Eisessig auf 150—200° entstehen Acetaldehyd und Essigester (WURTZ, *A.* 100, 116; BEILSTEIN, *A.* 112, 239). Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° Acetaldehydäthylacetat $CH_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (s. bei Essigsäure, Syst. No. 159) (CLAISEN, *B.* 31, 1018). — Acetal gibt mit Kalilauge und Jodlösung kein Jodoform; schüttelt man aber das Acetal mit einigen Tropfen Salzsäure, so tritt Spaltung in Aldehyd und Alkohol ein, und die Flüssigkeit liefert nun mit n-Natronlauge und n-Jodlösung Jodoform (Reaktion auf Acetal) (GRODZKI, *B.* 16, 512). — Verbindung $2C_6H_{14}O_2 + MgI_2$. F: 86° (MENSCHUTKIN, *C.* 1906 II, 1839; 1907 I, 1742; *Z. a. Ch.* 53, 32).

Acetaldehyd-methyl-propyl-acetal, Äthylidenmethylpropyläther $C_6H_{14}O_2 = CH_3\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_3H_7$. *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von Äthylidenmethyläthyläther oder von Äthylidendimethyläther mit Propylalkohol auf 120° (GEUTHER, BACHMANN, *A.* 218, 46; vgl. dazu RÜBENCAMP, *A.* 225, 272). — Flüssig. Kp: 103—105° (G., B.).

Acetaldehyd-äthyl-propyl-acetal, Äthylidenäthylpropyläther $C_7H_{16}O_2 = CH_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot C_3H_7$. *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von Äthylidenmethyläthyläther oder von Acetal mit Propylalkohol (GEUTHER, BACHMANN, *A.* 218, 46, vgl. dazu RÜBENCAMP, *A.* 225, 272). — Kp: 124—126° (G., B.).

Acetaldehyd-dipropyl-acetal, Äthylidendipropyläther $C_8H_{18}O_2 = CH_3\cdot CH(O\cdot C_3H_7)_2$. *B.* Man leitet anhaltend nicht selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff durch ein abgekühltes Gemisch aus 1 Vol. Acetaldehyd und 2 Vol. Propylalkohol (DE GIRARD, *C. r.* 91, 629; *J.* 1880, 695). — Flüssig. Kp: 146—148°. Spez. Gew.: 0,825 bei 22°. Unlöslich in Wasser. — Reduziert nicht ammoniakalische Silberlösung. Wird von siedenden kaustischen Alkalien nicht verändert. Löslich in konzentrierter Salzsäure.

Acetaldehyd-methyl-isobutyl-acetal, Äthylidenmethylisobutyläther $C_7H_{16}O_2 = CH_3\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von Äthylidendimethyläther mit Isobutylalkohol auf 120° (GEUTHER, BACHMANN, *A.* 218, 47; vgl. RÜBENCAMP, *A.* 225, 272). Entsteht neben Äthylidendimethyläther und Äthylidendiisobutyläther, wenn man in ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd und 1 Mol.-Gew. Methylalkohol Chlorwasserstoff einleitet und das Reaktionsprodukt mit Natriumisobutylat behandelt (CLAUS, TRAINER, *B.* 19, 3005; vgl. RÜB., *A.* 225, 272). — Kp: 125—127° (G., B.).

Acetaldehyd-äthyl-isobutyl-acetal, Äthylidenäthylisobutyläther $C_8H_{18}O_2 = CH_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Kp: 155° (CLAUS, TRAINER, *B.* 19, 3007; vgl. RÜBENCAMP, *A.* 225, 272).

Acetaldehyd-diisobutyl-acetal, Äthylidendiisobutyläther $C_{10}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot CH[O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Acetaldehyd und Isobutylalkohol durch PH_3 (DE GIRARD, *C. r.* 91, 630; *J.* 1880, 695) oder durch HCl (CLAUS, TRAINER, *B.* 19, 3008). — Kp: 168° bis 170°. Spez. Gew.: 0,816 bei 22° (DE G.).

Acetaldehyd-di-[akt.-amyl]-acetal, Äthyliden-di-[akt.-amyl]-äther $C_{12}H_{26}O_2 = CH_3 \cdot CH[O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3]_2$. *B.* Aus Acetaldehyd und Amylalkohol mit Chlorwasserstoff bei 0° (CHARDIN, SIKORSKY, *C.* 1908 I, 2143). — Kp_{750}: 207—209°. D^{21}: 0,8255; D^{200}: 0,6712. $[\alpha]_D^{21}$: + 1,55°; $[\alpha]_D^{200}$: + 3,50°.

Acetaldehyd-methyl-isoamyl-acetal, Äthylidenmethylisoamyläther $C_8H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von Äthylidendimethyläther mit Isoamylalkohol auf 120° (GEUTHER, BACHMANN, *A.* 218, 47; vgl. RÜBENCAMP, *A.* 225, 272). — Kp: 141—144° (G., B.).

Acetaldehyd-äthyl-isoamyl-acetal, Äthylidenäthylisoamyläther $C_9H_{20}O_2 = CH_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Entsteht in sehr geringer Menge beim Erhitzen von Acetal mit Isoamylalkohol (GEUTHER, BACHMANN, *A.* 218, 48; vgl. RÜBENCAMP, *A.* 225, 272). Man sättigt ein Gemisch aus (1 Mol.-Gew.) Acetaldehyd, (1 Mol.-Gew.) Isoamylalkohol mit Chlorwasserstoff und behandelt das Produkt mit Natriumäthylat (CLAUS, TRAINER, *B.* 19, 3008; vgl. RÜB., *A.* 225, 272). — Kp: 165—167° (B.).

Acetaldehyd-diisoamyl-acetal, Äthylidendiisoamyläther $C_{12}H_{26}O_2 = CH_3 \cdot CH[O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* 1 Vol. Acetaldehyd und 5 Vol. Isoamylalkohol werden mit SO_2 gesättigt und dann mit 1 Vol. Eisessig auf 80° erwärmt (ALSBERG, *J.* 1864, 485). Aus Acetaldehyd, 2 Mol. Isoamylalkohol und HCl (CLAUS, TRAINER, *B.* 19, 3008). — Kp: 210,8° (korr.). Spez. Gew.: 0,8347 bei 15° (A.).

Heterocyclische Acetaldehydderivate von Diolen (Glykolen) s. Syst. No. 2668.

Acetoglyceral $C_5H_{10}O_3$ =

$$\begin{array}{l} \qquad\quad O \cdot CH(CH_3) \cdot O \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\qquad | \\ HO \cdot CH_2 \cdot CH \text{———} CH_2 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} O\text{—}CH(CH_3)\text{—}O \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \end{array}$$

s. Syst. No. 2691.

Erythritmonoacetal $C_6H_{12}O_4$ s. Syst. No. 2713.

Erythritdiacetal $C_8H_{14}O_4$ s. Syst. No. 3008.

Mannittriacetal, Triäthylidenmannit $C_{12}H_{20}O_6$ s. Syst. No. 3031.

Bis-[α-methoxy-äthyl]-äther $C_6H_{14}O_3 = [CH_3 \cdot CH(O \cdot CH_3)]_2O$. *B.* Man tröpfelt 20 g Bis-[α-chlor-äthyl]-äther $(CH_3 \cdot CHCl)_2O$ zu einer Lösung von 7 g Natrium in 98 g Methylalkohol und destilliert nach beendeter Reaktion ab; das Destillat wird rektifiziert, das über 90° Siedende mit konzentrierter Chlorcalciumlösung gewaschen, über $CaCl_2$ entwässert und destilliert (GEUTHER, LAATSCH, *A.* 218, 28). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp: 126—127°. Spez. Gew.: 0,953 bei 12.5°.

Bis-[α-äthoxy-äthyl]-äther $C_8H_{18}O_3 = [CH_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)]_2O$. *B.* Beim Eintragen von 20 g Bis-[α-chlor-äthyl]-äther in die auf 0° abgekühlte Lösung von 7 g Natrium in 84 g Äthylalkohol (GEUTHER, LAATSCH, *A.* 218, 25). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp: 153°. Spez. Gew.: 0,891 bei 14°. — Zerfällt innerhalb 4 Wochen fast völlig in Acetaldehyd und Diäthylacetal.

Bis-[α-propyloxy-äthyl]-äther $C_{10}H_{22}O_3 = [CH_3 \cdot CH(O \cdot C_3H_7)]_2O$. *B.* Aus Bis-[α-chlor-äthyl]-äther, Natrium und Propylalkohol (GEUTHER, LAATSCH, *A.* 218, 29). — Flüssig. Kp: 184°. Spez. Gew.: 0,895 bei 14°. — Zerfällt schon nach drei Tagen völlig in Acetaldehyd und Acetaldehyddipropylacetal.

Bis-[α-isobutyloxy-äthyl]-äther $C_{12}H_{26}O_3 = [CH_3 \cdot CH(O \cdot C_4H_9)]_2O$. *B.* Aus Bis-[α-chlor-äthyl]-äther, Isobutylalkohol und Natrium (GEUTHER, LAATSCH, *A.* 218, 30). — Flüssig. Kp: 174—176°. Spez. Gew.: 0,879 bei 11°.

Bis-[α-isoamyloxy-äthyl]-äther $C_{14}H_{30}O_3 = [CH_3 \cdot CH(O \cdot C_5H_{11})]_2O$. *B.* Aus Bis-[α-chlor-äthyl]-äther, Isoamylalkohol und Natrium (GEUTHER, LAATSCH, *A.* 218, 30). — Flüssig. Kp: 226—227°. Spez. Gew.: 0,874 bei 11°.

b) Kuppelungsprodukte aus Acetaldehyd und anorganischen Sauerstoffsäuren.

Verbindung $C_6H_{14}O_7N_2$ (aus Salpeter und äthylschwefelsaurem Kalium) s. S. 326 bis 327.

Acetaldehydschweflige Säure $C_2H_6O_4S = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot SO_2H$. *V.* Im Wein (KERP, *C.* 1904 II, 57). — *B.* Die Alkalisalze entstehen beim Versetzen von Acetaldehyd

mit konz. Lösungen von sauren schwefligsauren Alkalien unter beträchtlicher Erwärmung (BUNTE, *A.* 170, 308). — Elektrische Leitfähigkeit: KERP, BAUR, *C.* 1907 II, 970. — Natriumsalz $NaC_2H_5O_4S+{}^1/_2H_2O$. Nadeln (B., *A.* 170, 309). Über die Dissoziation in Acetaldehyd und Disulfit in wäßr. Lösung vgl. KERP, *C.* 1904 II, 58. — Kaliumsalz $KC_2H_5O_4S$. Undeutliche Krystalle (B., *A.* 170, 309). — Bariumsalz $Ba(C_2H_5O_4S)_2$. Schuppen. Leicht löslich in Wasser (B., *A.* 170, 310).

Äthan-disulfonsäure-(1.1), Äthan-α.α-disulfonsäure, C-Methyl-methionsäure $C_2H_6O_6S_2 = CH_3\cdot CH(SO_3H)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Thialdin (s. Syst. No. 4297) (GUARESCHI, *G.* 9, 77) oder von Trithioacetaldehyd (s. Syst. No. 2952) (GUARESCHI, *A.* 222, 302; vgl. BAUMANN, *B.* 26, 2074) mit Kalium- oder Zinkpermanganat. Man läßt auf den Methionsäuredimethylester Kalium und CH_3I einwirken und verseift den erhaltenen Äthandisulfonsäuredimethylester (SCHRÖTER, HERZBERG, *B.* 38, 3391). Aus Propanal-disulfonsäure-(2.2) durch Spaltung mit Alkali (DELÉPINE, *C. r.* 133, 877). — Darst. aus Thialdin: G., *G.* 9, 77, 80, aus Trithioacetaldehyd: G., *A.* 222, 302, 305. — Stark saure, ölige Flüssigkeit. Sehr löslich in Wasser und Alkohol (G., *G.* 9, 77). Sehr beständig. Wird von $KMnO_4$, HNO_3 oder Chromsäuregemisch nicht oxydiert (G., *G.* 9, 79). — $(NH_4)_2C_2H_4O_6S_2$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol (AUTENRIETH, BERNHEIM, *B.* 37, 3808). — $Na_2C_2H_4O_6S_2+H_2O$. Tafeln. Löslich in Wasser, sehr wenig in 90%igem Alkohol, fast unlöslich in absolutem Alkohol (G., *G.* 9, 83). — $K_2C_2H_4O_6S_2$. Scheidet sich aus der konz. wäßr. Lösung auf Zugabe von absolutem Alkohol in prismatischen Nadeln aus. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol (G., *G.* 9, 79). — $K_2C_2H_4O_6S_2+2H_2O$. Krystallisiert bei langsamem Verdunsten der wäßr. Lösung in großen, durchsichtigen Prismen. Die gesättigte wäßr. Lösung enthält bei 17° 64,2% wasserfreies Salz (G., *G.* 9, 80). — $CuC_2H_4O_6S_2+xH_2O$. Blaue Nadeln. Enthält nach mehrtägigem Stehen über konz. Schwefelsäure noch 1 Mol. Krystallwasser (G., *G.* 9, 85). — $Ag_2C_2H_4O_6S_2$. Derbe Krystalle (MANZELIUS, *B.* 21, 1551). — $Ag_2C_2H_4O_6S_2+H_2O$. Feine Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser (M., *B.* 21, 1551). — $MgC_2H_4O_6S_2+5H_2O$. Krystalle (G., *G.* 9, 84). — $CaC_2H_4O_6S_2$. Krystalle (G., *G.* 9, 83). — $BaC_2H_4O_6S_2+3H_2O$. Scheidet sich aus wäßr. Lösung in Tafeln aus (G., *G.* 9, 82). — $BaC_2H_4O_6S_2+3^1/_2H_2O$. Krystallisiert auf Zugabe von Alkohol zu der wäßr. Lösung in Tafeln oder Nadeln (G., *G.* 9, 81). Die gesättigte wäßr. Lösung enthält bei 22,5° 13,06%, bei 17° 11,16% wasserfreies Salz. — $CdC_2H_4O_6S_2+2H_2O$. Krystalle (G., *G.* 9, 84).

Dimethylester der Äthan-disulfonsäure-(1.1) $C_4H_{10}O_6S_2 = CH_3\cdot CH(SO_2\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Kalium und CH_3I auf Methionsäuredimethylester in Äther + Benzol (SCHRÖTER, HERZBERG, *B.* 38, 3391). — Öl (MANZELIUS, Privatmitteilung).

Diäthylester der Äthan-disulfonsäure-(1.1) $C_6H_{14}O_6S_2 = CH_3\cdot CH(SO_2\cdot O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus äthan-1.1-disulfonsaurem Silber und C_2H_5I (MANZELIUS, *B.* 21, 1552). Bei der Einw. von Kalium und CH_3I auf Methionsäurediäthylester in Äther + Benzol (SCHRÖTER, HERZBERG, *B.* 38, 3391). — Nicht flüchtiges Öl. Leicht löslich in Alkohol und Äther (M.). Liefert beim Kochen mit Natriumäthylat und C_2H_5I ein Salz $C_2H_5\cdot C(CH_3)(SO_3Na)_2$ (M.).

c) Kuppelungsprodukte aus Acetaldehyd und Halogenwasserstoffsäuren.

Acetaldehydhydrochlorid, 1-Chlor-äthanol-(1), α-Chlor-α-oxy-äthan, α-Chloräthylalkohol $C_2H_5OCl = CH_3\cdot CHCl\cdot OH$. *B.* Man sättigt kalt gehaltenen Acetaldehyd mit Chlorwasserstoffgas und destilliert das Reaktionsprodukt sofort im Vakuum (HAMONET, *A. ch.* [5] 25, 220). — Flüssig. Kp_{10}: 25—30°. — Zersetzt sich beim Stehen unter Bildung von Wasser und von „Äthylidenoxychlorid" $(CH_3\cdot CHCl)_2O$.

Methyläther des Acetaldehydhydrochlorids, α-Chlor-[α-methoxy]-äthan, Methyl-[α-chlor-äthyl]-äther $C_3H_7OCl = CH_3\cdot CHCl\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von HCl in ein stark abgekühltes Gemenge von 1 Vol. Acetaldehyd und $1^1/_2$ Vol. Methylalkohol (GEUTHER, RÜBENCAMP, *A.* 225, 269 Anm.). Durch Einw. von HCl auf ein Gemisch von Paraldehyd und Methylalkohol (GAUTHIER, *A. ch.* [8] 16, 311). — Flüssig. Kp: 72—75°; D^{17}: 0,996 (GEU., R.). Kp: 80°; D_4^{15}: 1,023 (FAVRE, *Bl.* [3] 11, 1096). Raucht an der Luft (G., R.). — Setzt sich mit Cuprocyanid zu α-Methoxypropionitril um (GA., *A. ch.* [8] 16, 315). Bildet mit der Magnesiumverbindung des Acetylens $BrMg\cdot C\!:\!C\cdot MgBr$ in Äther bei nachfolgender Zers. des Reaktionsprod. durch Wasser 2.5-Dimethoxy-hexin-(3) $CH_3\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot C\!:\!C\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_3$ (GA., *A. ch.* [8] 16, 342).

α-Chlor-[α-äthoxy]-äthan, α-Chlor-diäthyläther, Monochloräther $C_4H_9OCl = CH_3\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben Dichloräther beim Einleiten von Chlor in wasserfreien Äther (FRITZSCH, SCHUMACHER, *A.* 279, 302). *B.* Bei der Einw. von (1 Mol.) PCl_5 auf Acetaldehyd-diäthyl-acetal oder Acetaldehyd-methyl-äthyl-acetal (GEUTHER, BACHMANN, *A.* 218, 39). Beim Sättigen eines Gemenges von Acetaldehyd und Äthylalkohol mit Chlorwasserstoff (WURTZ, FRAPOLLI, *A.* 108, 226). Durch Einw. von HCl auf ein Gemisch von Paraldehyd

und Alkohol (GAUTHIER, *A. ch.* [8] 16, 311). — Siedet gegen 98° unter partieller Zersetzung (W., F.). Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren unter Bildung von Äthylchlorid und einer bei 75—79° siedenden chlorhaltigen Flüssigkeit (GEUTHER, BACHMANN, *A.* 218, 54). Wasser zerlegt in HCl, Acetaldehyd und Äthylalkohol (GEUTHER, LAATSCH, *A.* 218, 36). Zerfällt mit konz. Schwefelsäure in HCl, Acetaldehyd und Äthylalkohol (resp. Äthylschwefelsäure). Durch Einw. von Alkohol bei 80° entstehen Äthylchlorid und Acetaldehyd (G., L.). Natriumalkoholat bildet NaCl und Acetal (W., F.). Setzt sich mit Cuprocyanid zu α-Äthoxy-propionitril um (GA., *A. ch.* [8] 16, 313). Bildet mit der Magnesiumverbindung des Acetylens $BrMg\cdot C\vdots C\cdot MgBr$ in Äther bei nachfolgender Zersetzung des Reaktionsprodukts durch Wasser. 2.5-Diäthoxy-hexin-(3) $CH_3\cdot CH(OC_2H_5)\cdot C\vdots C\cdot CH(OC_2H_5)\cdot CH_3$ (GA., *A. ch.* [8] 16, 343).

[α-Chlor-äthyl]-propyl-äther $C_5H_{11}OCl = CH_3\cdot CHCl\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von HCl-Gas auf ein Gemisch von Paraldehyd und Propylalkohol (GAUTHIER, *A. ch.* [8] 16, 312). — Kp_{731}: 112—115°.

[α-Chlor-äthyl]-isobutyl-äther $C_6H_{13}OCl = CH_3\cdot CHCl\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von HCl-Gas auf ein Gemisch von Paraldehyd und Isobutylalkohol (GAUTHIER, *A. ch.* [8] 16, 312). — Kp_{731}: 132—138°.

[α-Chlor-äthyl]-isoamyl-äther $C_7H_{15}OCl = CH_3\cdot CHCl\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von HCl-Gas auf ein Gemisch von Paraldehyd und Isoamylalkohol (GAUTHIER, *A. ch.* [8] 16, 312). — Kp_{731}: 162—165°.

Chlormethyl-[α-chloräthyl]-äther $C_3H_6OCl_2 = CH_3\cdot CHCl\cdot O\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chlormethyl-äthyl-äther durch Chlorierung (neben anderen Produkten) (LITTERSCHEID, *A.* 330, 118, 123). — Rauchende aggressive Flüssigkeit. Kp: 112—114°. — Beim Erhitzen mit Wasser unter Druck entsteht Acetaldehyd. Spaltet mit $AgNO_3$ in der Kälte beide Chloratome ab. Bildet eine Additionsverbindung mit 2 Mol. Pyridin.

[α-Chlor-äthyl]-[α-äthoxy-äthyl]-äther $C_6H_{13}O_2Cl = CH_3\cdot CHCl\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus „Äthylidenoxychlorid" $(CH_3\cdot CHCl)_2O$ und trocknem Natriumäthylat (HANRIOT, *A. ch.* [5] 25, 223). — Flüssig. Kp: 146°. Unlöslich in Wasser. — Wird durch kochendes Wasser nicht zersetzt.

Bis-[α-chlor-äthyl]-äther, α.α'-Dichlor-diäthyläther, „Äthylidenoxychlorid" $C_4H_8OCl_2 = (CH_3\cdot CHCl)_2O$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in Acetaldehyd (LIEBEN, *A.* 106, 336; 178, 43). Bei der freiwilligen Zersetzung des α-Chloräthylalkohols $CH_3\cdot CHCl\cdot OH$ (HANRIOT, *A. ch.* [5] 25, 221). — *Darst.* Man leitet in gut gekühlten, reinen Acetaldehyd trocknen Chlorwasserstoff bis zur Sättigung, hebt die gebildete leichtere Ölschicht sofort ab, erwärmt sie einige Zeit, um den gelösten Chlorwasserstoff zu entfernen, trocknet sie dann über $CaCl_2$ und destilliert (GEUTHER, LAATSCH, *A.* 218, 16). — Flüssig. Kp: 116—117°; spez. Gew.: 1,1376 bei 12° (LI., *A.* 106, 337). — Bei der Einw. von Chlor im Sonnenlicht entsteht Oktachlordiäthyläther $C_4H_2OCl_8$ (ROTH, *B.* 8, 1017). Beim Erhitzen mit 4 At.-Gew. Brom in offenem Gefäß auf 100° entsteht Tetrabromdiäthyläther; beim Erhitzen mit 16 At.-Gew. Brom in geschlossenem Gefäß auf 100—210° entsteht Oktabromdiäthyläther neben anderen Produkten (KESSLER, *B.* 10, 1667). Einw. von Jod: K., *B.* 10, 1676. Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in HCl und Acetaldehyd (LI., *A.* 106, 337). Hält sich bei völliger Abwesenheit von H_2O und HCl einige Monate lang unzersetzt (G., L.). Liefert mit Alkohol $CH_3\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$ (G., L.). Mit alkoholfreiem Natriumäthylat werden Acetal und $CH_3\cdot CHCl\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$ gebildet (HAN.; vgl. dazu G., L.). Wendet man alkoholische Natriumalkoholat-Lösung an, so erhält man neben Acetal Bis-[α-äthoxy-äthyl]-äther $[CH_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)]_2O$ (s. S. 605) (G., L.). Gibt mit wasserfreiem Natriumacetat Bis-[α-acetoxy-äthyl]-äther $[CH_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)]_2O$ (G., *A.* 226, 223). Bei der Einw. von Zinkdiäthyl entsteht Di-sek.-butyläther $[CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)]_2O$ (KESSEL, *A.* 175, 50).

1-Chlor-äthan-sulfonsäure-(1) $C_2H_5O_3ClS = CH_3\cdot CHCl\cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Erhitzen von $CH_3\cdot CHCl_2$ mit Natriumsulfitlösung auf 140° (KIND, *Z.* 1869, 165; BUNTE, *A.* 170, 317). — Nur in Form seines Natriumsalzes bekannt. — Natriumsalz. Blättchen (aus Alkohol) (B.).

α-Brom-diäthyläther, α-Brom-[α-äthoxy]-äthan $C_4H_9OBr = CH_3\cdot CHBr\cdot O\cdot C_2H_5$. Kp: 105°. Spez. Gew.: 1,0632 bei 12° (HENRY, *J.* 1885, 1163). — Wird von Wasser zersetzt.

d) Kuppelungsprodukte aus Acetaldehyd und Ammoniak, Hydroxylamin, Hydrazin bezw. Nitramin.

Bis-[α-aminoäthyl]-äther $C_4H_{12}ON_2 = [CH_3\cdot CH(NH_2)]_2O$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine Lösung von Äthylidenoxychlorid $(CH_3\cdot CHCl)_2O$ in absolutem Äther scheidet sich das sehr unbeständige Salz $C_4H_{12}ON_2\cdot 2HCl$ aus, welches sehr leicht HCl verliert (HANRIOT, *A. ch.* [5] 25, 224).

Paraldimin, Imidoparaldehyd $C_6H_{13}O_2N = CH_3\cdot CH<\begin{matrix}O\cdot CH(CH_3)\\O\cdot CH(CH_3)\end{matrix}>NH$ s. Syst. No. 4397.

Hydracetamid $C_6H_{12}N_2 = (CH_3\cdot CH)_3N_2$. *B.* Bei fünf- bis sechsmonatigem Stehen von Acetaldehyd mit überschüssigem alkoholischen Ammoniak (SCHIFF, *A. Spl.* 6, 1). Bei längerem Stehen von Aldehydammoniak mit wenig Wasser, Alkohol oder Äther (STRECKER, *A. Spl.* 6, 256). — Graugelbes Pulver. In Wasser und Alkohol leicht löslich (SCH.). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder Säuren in Ammoniak und Oxytrialdin (s. bei Aldehydammoniak Syst. No. 3796) (SCH.). — $C_6H_{12}N_2 + 2HCl$ (SCH.). — $2C_6H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (SCH.; ST.).

Hexaäthylidentetramin $C_{12}H_{24}N_4$ s. bei Crotonaldehyd (Syst. No. 90).

Äthylidenimin $C_2H_5N = CH_3\cdot CH\colon NH$.

Wasserhaltiges Äthylidenimin-silbernitrat $4C_2H_5N + 2AgNO_3 + H_2O$. *B.* Man versetzt etwa 100 ccm Silbernitratlösung ($^3/_5$ normal) mit 15 ccm Ammoniaklösung (4fach-normal), gibt nach Entfernung des gefällten Silberoxyds durch Filtration Acetaldehyd hinzu, bis der entstandene Niederschlag sich nicht mehr leicht löst, und fällt durch weiteren Zusatz von 15 ccm Ammoniaklösung (REYCHLER, *B.* 17, 41; vgl.: MIXTER, *J.* 1877, 432; GOLDSCHMIDT, *B.* 11, 1198). — Sechsseitige Blättchen. Schwer löslich in Wasser, weniger in Alkohol, fast unlöslich in Äther (R.). — Beim Erwärmen der wäßr. Lösung wird ein Silberspiegel gebildet (R.). Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 100° (R.).

Wasserfreies Äthylidenimin-silbernitrat $C_2H_5N + AgNO_3$. *B.* Aus 20 ccm Acetaldehyd, 250 ccm Äthylalkohol, 30—40 ccm Ammoniaklösung (4fach-normal) und 33 ccm Silbernitratlösung ($^3/_5$-normal) (REYCHLER, *B.* 17, 44; vgl.: LIEBERMANN, GOLDSCHMIDT, *B.* 10, 2179; MIXTER, *J.* 1877, 432; G., *B.* 11, 1198). — Krystallkörner (R.).

Aldehydammoniak $C_6H_{21}O_3N_3 = CH_3\cdot CH<\begin{matrix}NH\cdot CH(CH_3)\\NH\cdot CH(CH_3)\end{matrix}>NH + 3H_2O$ und

Tris-äthylidenimin $C_6H_{15}N_3 = CH_3\cdot CH<\begin{matrix}NH\cdot CH(CH_3)\\NH\cdot CH(CH_3)\end{matrix}>NH$ s. Syst. No. 3796.

Äthylidenhydroxylamin, Äthanoxim, Acetaldehyd-oxim, Acetaldoxim $C_2H_5ON = CH_3\cdot CH\colon N\cdot OH$ $\left(\text{bezw. } CH_3\cdot CH<\begin{matrix}NH\\ \vdots\\ O\end{matrix}\right)$. *B.* Aus Acetaldehyd, salzsaurem Hydroxylamin und Soda in Wasser (V. MEYER, *B.* 15, 1526; PETRACZEK, *B.* 15, 2784); Bildungswärme: LANDRIEU, *C. r.* 140, 869. Durch Vermischen von Aldehydammoniak mit 1 Mol.-Gew. $NH_3O\cdot HCl$ (DUNSTAN, DYMOND, *Soc.* 61, 473; 65, 209). Durch Einw. des Natriumsalzes der Nitrohydroxylaminsäure $HO_2N\colon NOH$ auf C_2H_5I in wäßr. Alkohol (unter intermediärer Bildung von Dioxyammoniak HNO bezw. $HN(OH)_2$) (ANGELI, ANGELICO, *R. A. L.* [5] 14 II, 412). Bei der Oxydation von Äthylamin mit Sulfomonopersäure (BAMBERGER, *B.* 35, 4294). — *Darst.* Man läßt zu einer Lösung von 325 g salzsaurem Hydroxylamin in 300 ccm Wasser und von 255 g Soda in 600 g Wasser unter Kühlung im Kältegemisch 200 g Acetaldehyd und 100 g Wasser zutropfen (WIELAND, *B.* 40, 1677, Anm. 1).

Nadeln. F: 47° (FRANCHIMONT, *R.* 10, 236). Bei längerem Schmelzen sinkt der Schmelzpunkt der erstarrten Substanz auf 13°, steigt aber beim Aufbewahren wieder auf 46,5° (DUNSTAN, DYMOND, *Soc.* 65, 209). Über die Beziehungen zwischen der bei 13° und der bei 47° schmelzenden Form vgl. CARVETH, *C.* 1898 II, 178. — Kp: 114—115° (PETRACZEK, *B.* 15, 2784). — $D^{17,37}$: 0,9715 (vgl. DUTOIT, FATH, *C.* 1904 I, 256); $D^{20}_{4\ vac}$: 0,9645 (TRAPESONZJANZ, *B.* 26, 1432); $D^{20,4}_4$: 0,9656 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 214); $D^{47}_{4\ vac}$: 0,940 (EIJKMAN, *R.* 12, 180); D^{47}_0: 0,9544 (DUNSTAN, DYMOND, *Soc.* 65, 211). — Mit Wasser, Alkohol und Äther mischbar (PETRACZEK, *B.* 15, 2784). Ionisierungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 54, 208. — n_D: 1,42572 (vgl. DUTOIT, FATH); n_α^{20}: 1,4240; n_D^{20}: 1,4270; n_β^{20}: 1,4340 (TRAPESONZJANZ); $n_\alpha^{20,4}$: 1,42290; $n_D^{20,4}$: 1,42567; $n_\gamma^{20,4}$: 1,43834 (BRÜHL); n_α^{47}: 1,41243; n_β^{47}: 1,42221 (EIJKMAN). Absorptionsspektrum: HARTLEY, DOBBIE, *Soc.* 77, 326. — Oberflächenspannung und Viscosität: DUTOIT, FATH, *C.* 1904 I, 256. Magnetische Rotation: PERKIN; vgl. DUNSTAN, DYMOND, *Soc.* 65, 211. Dielektrizitätskonstante, elektrisches Leitvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 46, 180. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] 8, 326.

Einw. der dunklen elektrischen Entladung auf Acetaldoxim in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* 126, 786. Bei der Oxydation mit Sulfomonopersäure entstehen Acethydroxamsäure und Nitroäthan (BAMBERGER, SCHEUTZ, *B.* 34, 2029; vgl. auch B., SELIGMAN, *B.* 35, 3885). Liefert beim Überleiten über fein verteiltes Nickel in Gegenwart von überschüssigem Wasserstoff bei 150—180° in der Hauptsache Diäthylamin, neben Äthylamin und sehr wenig Triäthylamin (MAILHE, *C. r.* 140, 1692; *Bl.* [3] 33, 962; SABATIER,

M., *A. ch.* [8] 16, 101). Beim Einleiten von Chlor in eine gut gekühlte, verdünnte salzsaure Lösung von Acetaldoxim entsteht asymm. Chlor-nitroso-äthan (PILOTY, STEINBOCK, *B.* 35, 3113). Beim Behandeln der gekühlten ätherischen Lösung mit PCl_5 und dann mit Wasser entstehen Acetamid und wenig Methylformamid (DUNSTAN, DYMOND, *Soc.* 65, 216). Bei der Einw. von Alkyljodiden in Gegenwart von Natriummethylat entstehen zugleich die N- und O-Alkyläther des Acetaldoxims (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* 71, 577; 79, 635). Vereinigt sich mit konz. Blausäure zu α-Hydroxylamino-propionitril (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* 25, 2070). Essigsäureanhydrid erzeugt bei starker Abkühlung ein sehr unbeständiges Acetylderivat (DUNST., DYM., *Soc.* 65, 213; vgl. DOLLFUS, *B.* 25, 1914). Acetaldoxim reagiert mit Acetylchlorid unter heftiger Salzsäure-Entwicklung (PETRACZEK, *B.* 15, 2784). Spaltet beim Kochen mit Säuren reichlich Hydroxylamin ab (PETR.). Gibt beim Erwärmen mit Isatin in starker Kalilauge Cinchoninsäure (PFITZINGER, *J. pr.* [2] 66, 263).

O-Methyl-acetaldoxim, Acetaldoxim-methyläther $C_3H_7ON = CH_3\cdot CH:N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyljodid, Natriummethylat und Acetaldoxim in methylalkoholischer Lösung, neben dem entsprechenden Isooxim (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* 79, 635). — Flüssig. Kp: 47,5°. Löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther. — Beim Kochen mit Salzsäure entstehen Acetaldehyd und O-Methylhydroxylamin.

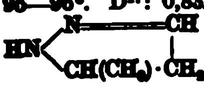
Methylisoacetaldoxim $C_3H_7ON = CH_3\cdot \underset{\searrow O \swarrow}{CH—N}\cdot CH_3$ s. Syst. No. 4190.

O-Äthyl-acetaldoxim $C_4H_9ON = CH_3\cdot CH:N\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der entsprechenden Methylverbindung (s. o.) (D., G., *Soc.* 79, 636). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp: 71—71,5°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Beim Kochen mit Salzsäure entstehen Acetaldehyd und O-Äthylhydroxylamin.

O-Propylacetaldoxim $C_5H_{11}ON = CH_3\cdot CH:N\cdot O\cdot C_3H_7$. Ätherisch riechendes Öl. Kp: 101—102°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (D., G., *Soc.* 79, 637).

Nitroäthan $C_2H_5O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot NO_2$ bezw. $CH_3\cdot CH:NO_2H$ s. S. 99—101.

Diäthyliden-hydrazin, Acetaldazin, „Äthylidenazin", symm. Dimethyl-azimethylen $C_4H_8N_2 = CH_3\cdot CH:N\cdot N:CH.CH_3$. *B.* Man löst 40 g Acetaldehyd in der doppelten Menge Äther und versetzt unter Kühlung allmählich mit einer Lösung von 23 g Hydrazinhydrat in 50 ccm Wasser (CURTIUS, ZINKEISEN, *J. pr.* [2] 58, 325). — Flüssigkeit. Kp_{760}: 95—96°. D^{17}: 0,832. Lagert sich mit Maleinsäure in heftiger Reaktion zu Methylpyrazolin


(s. Syst. No. 3461) um.

Nitroäthylisonitramin (Nitroderivat des Äthylnitrosohydroxylamins?) $C_2H_5O_4N_3 = CH_3\cdot CH(NO_2)\cdot N_2O_2H$. Ist in freiem Zustande unbeständig. Das zerfließliche Natriumsalz bildet sich aus Nitroäthan durch Stickoxyd bei Gegenwart von 2 Mol.-Gew. Natriumalkoholat. — Bariumsalz $BaC_2H_3O_4N_3$. Kleine farblose Täfelchen, aus der Natriumsalzlösung durch $Ba(OH)_2$. Fast unlöslich in Wasser; kann mit Wasser einige Zeit ohne Zersetzung erwärmt werden. Explodiert beim Erhitzen in trocknem Zustande. Mineralsäuren zersetzen es unter lebhafter Entwicklung von Stickstoffoxyden und Bildung von Äthylnitrolsäure (W. TRAUBE, *A.* 300, 107).

Äthylidendiisonitramin $C_2H_6O_4N_4 = CH_3\cdot CH(N_2O_2H)_2$. *B.* Durch Einw. von Stickoxyd auf Methyläthylketon oder Diäthylketon in Gegenwart von Natriumalkoholat und nachfolgende Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (W. TRAUBE, *A.* 300, 120). — $PbC_2H_4O_4N_4$. Kleine würfelförmige Krystalle.

α-Dimethylester $C_4H_{10}O_4N_4 = CH_3\cdot CH(N_2O_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz mit CH_3I (W. TR., *A.* 300, 121). — Rhombische (H. TRAUBE, *A.* 300, 121) Krystalle. F: 75°. Leicht löslich in heißem Alkohol und in heißem Wasser, schwer in Äther.

e) Von Acetaldehyd ableitbare Verbindungen, welche an Kohlenstoff gebundenen Phosphor enthalten; Oxyäthylphosphorverbindungen.

Tetrakis-oxyäthyl-phosphoniumhydroxyd $C_8H_{21}O_5P = [CH_3\cdot CH(OH)]_4P\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht neben öligen Produkten beim gleichzeitigen Einleiten von Phosphorwasserstoff und Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung von Acetaldehyd (MESSINGER, ENGELS, *B.* 21, 329). Das Jodid entsteht neben öligen Produkten bei der Einw. von Phosphoniumjodid auf Paraldehyd (DE GIRARD, *A. ch.* [6] 2, 11). — Die (rohen) Salze geben mit Kalilauge ein öliges Gemenge der freien Base und einer Verbindung $C_8H_{19}O_4P$ (s. S. 610); diese

verflüchtigt sich unter partieller Zersetzung beim Erhitzen des Gemisches auf 150—170°, während jene als glasig erstarrender Rückstand verbleibt (DE G.). — Chlorid $C_8H_{20}O_4P\cdot Cl$. Prismen. F: 112°; unlöslich in Äther, CS_2 und in kaltem Chloroform, leicht löslich in Alkohol. Wird durch Wasser zerlegt (M., E.). — Bromid $C_8H_{20}O_4P\cdot Br$. Krystalle (aus Alkohol). F: 88° (M., E.). — Jodid $C_8H_{20}O_4P\cdot I$. Prismen. Schmilzt bei 64—65°, erstarrt nur sehr langsam wieder. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, CS_2 und in kaltem Chloroform, etwas löslich in kochendem Chloroform. Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Abgabe von HI. Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Wärme (DE G.).

Verbindung $C_8H_{19}O_4P$. *B.* Man läßt auf das rohe Tetrakisoxyäthyl-phosphoniumjodid Kalilauge in Gegenwart von Äther einwirken, verdampft das Lösungsmittel und stellt den erhaltenen Sirup nach dem Lösen in wenig Äther über konz. Schwefelsäure; hierbei scheidet sich die Verbindung $C_8H_{19}O_4P$ krystallinisch aus (DE G., *A. ch.* [6] 2, 16). — Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Äther und Chloroform, unlöslich in CS_2. Die wäßr. Lösung reagiert stark sauer und reduziert ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Destilliert unter starker Zersetzung und Entwicklung von Phosphorwasserstoff. Konz. Kalilauge bewirkt Zersetzung unter Abscheidung von Aldehyd, Wasserstoff, Phosphorwasserstoff und H_3PO_2. Mit feuchtem Silberoxyd entstehen Essigsäure und H_3PO_4.

Oxyäthyl-unterphosphorige Säure, Oxyäthyl-phosphinige Säure $C_2H_7O_3P = CH_3\cdot CH(OH)\cdot PHO\cdot OH$. *B.* Bei 60-stündigem Erhitzen von 15 g Paraldehyd mit 67,5 g H_3PO_2 in 183 ccm H_2O im CO_2-Strom auf 70° (VILLE, *A. ch.* [6] 23, 353). — Sirup. Sehr löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. Entwickelt von 130° an Aldehyd und Phosphorwasserstoff. Reduziert $AgNO_3$. — $Ba(C_2H_6O_3P)_2$. Erstarrt langsam krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Oxyäthyl-phosphinsäure $C_2H_7O_4P = CH_3\cdot CH(OH)\cdot PO(OH)_2$. *B.* Man trägt Acetaldehyd in PCl_3 ein, wobei die Temperatur nicht über 30° steigen darf, und zerlegt das Reaktionsprodukt mit Wasser (FOSSEK, *M.* 7, 31; vgl. F., *M.* 5, 627). Durch Erhitzen von Paraldehyd mit unterphosphoriger Lösung und Oxydieren der entstandenen oxyäthylunterphosphorigen Säure mit Brom (MARIE, *C. r.* 136, 48; *A. ch.* [8] 3, 407). In schlechter Ausbeute durch Erhitzen von Paraldehyd mit phosphoriger Säure (M., *C. r.* 136, 48; *A. ch.* [8] 3, 406). — Krystallmasse. F: 74—78° (F., *M.* 7, 33). Löslich in Wasser, fast unlöslich in Benzol und Chloroform (vgl. F., *M.* 5, 629). Reduziert weder ammoniakalische Silberlösung noch FEHLINGsche Lösung in der Wärme (vgl. F., *M.* 5, 629). — $CaC_2H_5O_4P$ (F., *M.* 7, 33).

Substitutionsprodukte des Acetaldehyds und ihre funktionellen Derivate.

2-Chlor-äthanal-(1), Chloracetaldehyd $C_2H_3OCl = CH_2Cl\cdot CHO$. *B.* Bei allmählichem Erhitzen von 250 g Chloraldehydalkoholat $CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$ mit 91 g Oxalsäure auf 150° (FRITSCH, SCHUMACHER, *A.* 279, 308). Beim Erhitzen von Chloracetal $CH_2Cl\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ mit Essigsäure, Oxalsäure oder verdünnter Schwefelsäure (NATTERER, *M.* 3, 446). Aus Dichloräther $CH_2Cl\cdot CHCl\cdot OC_2H_5$ und konz. Schwefelsäure (JACOBSEN, *B.* 4, 216). Man leitet Chloräthylen C_2H_3Cl unter heftigem Schütteln in ein gekühltes Gemisch von HClO und HgO (GLINSKY, *Z.* 1867, 678); beim Stehen in der Kälte scheidet sich die Verbindung $C_2H_3ClO + 2HgCl$ (s. S. 611) aus (GL., *Z.* 1868, 617); durch H_2S oder Destillation mit Salzsäure gewinnt man daraus den freien Aldehyd (GL., *Z.* 1870, 647). Beim Kochen von dichlormilchsaurem Natrium $CHCl_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2Na$ mit Wasser (REISSE, *A.* 257, 335).

Darst. Man erhitzt in einer Kohlensäure-Atmosphäre 1000 g Chloracetal mit 500 g entwässerter Oxalsäure auf 100° und dann innerhalb zwei Stunden auf 150° und leitet die entweichenden Dämpfe zunächst durch einen aufrechtstehenden, mit Wasserdampf geheizten Kühler, dann durch einen abwärts gekehrten, kalt gehaltenen Kühler; aus dem Destillate gewinnt man durch zweimaliges Rektifizieren ein bei 87—91° siedendes Rohprodukt (unreines Hydrat des Chloracetaldehyds). Dieses führt man durch Behandeln mit dem halben Volum konz. Schwefelsäure unter Kühlung durch eine Kältemischung in das krystallisierte Polymere des Chloracetaldehyds (Syst. No. 2952) über, das nun aus siedendem Alkohol umkrystallisiert und der trocknen Destillation unterworfen wird (NATT., *M.* 3, 447, 461). Hierbei entsteht wasserfreier monomolekularer Chloracetaldehyd, dessen Dämpfe man über wasserfreies Kupfersulfat leitet (SCHLOTTERBECK, *B.* 42, 2570; vgl. NATT., *M.* 3, 464).

Äußerst scharf riechende Flüssigkeit, deren Dämpfe die Schleimhäute heftig angreifen. Kp_{748}: 85—85,5° (korr.) (NATT., *M.* 3, 459); Kp_{75}[illegible]: 84,5—85° (SCHL., *B.* 42, 2570). Verbrennungswärme: RIVALS, *Bl.* [3] 13, 661; *A. ch.* [7] 12, 537. — Verbindet sich mit Wasser unter starker Erwärmung zum Hydrat (s. u.) (NATT., *M.* 3, 459). Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Hitze unter Spiegelbildung (NATT., *M.* 3, 451). Oxydiert sich nicht an der Luft, wird aber von konz. Salpetersäure leicht in Chloressigsäure übergeführt (NATT., *M.*, 3, 457). Wandelt sich beim Stehen in zugeschmolzenen Gefäßen schnell in ein amorphes

Polymeres $(C_2H_3OCl)_x$, bei der Einw. von konz. Schwefelsäure in das krystallisierte Polymere $C_6H_9O_3Cl_3$ um (NATT., *M.* 3, 459, 461). Geht beim Erhitzen für sich oder mit etwas H_2SO_4 in $\alpha.\gamma$-Dichlorcrotonaldehyd $CH_2Cl \cdot CH:CCl \cdot CHO$ über (NATT., *M.* 4, 539). Gibt mit salzsaurem Hydroxylamin (4 Mol.-Gew.) unter Zusatz von einigen Tropfen Wasser Chloracetaldoxim (MEISTER, *B.* 40, 3442). Verbindet sich leicht mit Alkohol (NATT., *M.* 5, 494, 497). Leitet man HCl in ein Gemisch aus Chloracetaldehyd und Äthylalkohol, so entsteht Dichloräther $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot O \cdot C_2H_5$ (NATT., *M.* 5, 496). Liefert mit Kaliumcyanid ein öliges Produkt, das durch Salzsäure in Essigsäure und β-Chlormilchsäure zerfällt (GLINSKY, *Z.* 1870, 513; *B.* 6, 1256; vgl. auch FRANK, *A.* 206, 339, 344). Liefert mit Acetylchlorid die Verbindung $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (NATT., *M.* 3, 453). Bildet mit der äquimolekularen Menge Semicarbazid in alkoholischer Lösung das Semicarbazon $CH_2Cl \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (KLING, *C. r.* 148, 570; *Bl.* [4] 5, 415). Liefert mit Diazoessigester γ-Chloracetessigester (SCHLOTTERBECK, *B.* 42, 2570).

Verbindung $C_2H_3OCl + 2HgCl$. Krystallpulver. F: 96°. Zerfällt in kalter wäßr. Lösung allmählich in HgCl und Chloracetaldehyd (GLINSKY, *Z.* 1868, 617).

Polymere des Chloracetaldehyds.

Amorpher polymerer Chloracetaldehyd $(C_2H_3OCl)_x$. *B.* Beim Aufbewahren von Chloracetaldehyd in zugeschmolzenen Gefäßen (wahrscheinlich durch Einw. geringer Mengen von Beimengungen, z. B. HCl) (NATTERER, *M.* 3, 459). — Amorphe porzellanartige Masse, die schwach nach Chloraldehyd riecht. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther oder Chloroform. Geht beim Erhitzen in den monomolekularen Chloracetaldehyd über.

Krystallisierter polymerer Chloraldehyd $C_6H_9O_3Cl_3 =$ $CH_2Cl \cdot CH{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{O \cdot CH(CH_2Cl)}{O \cdot CH(CH_2Cl)}}{>}O$ s. Syst. No. 2952.

Hydrat des Chloracetaldehyds $2CH_2Cl \cdot CHO + H_2O$, wahrscheinlich $\alpha.\alpha'$-Dioxy-$\beta.\beta'$-dichlor-diäthyläther $CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot O \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus dem wasserfreien Chloracetaldehyd durch Wasser (NATTERER, *M.* 3, 459). — Monokline (v. LANG, *M.* 3, 450) Tafeln (aus Wasser) von schwach obstartigem Geruch. Besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern verflüssigt sich allmählich zwischen 43° und 50° (NATT.). Siedet konstant bei 85,5° (korr.), doch besteht der Dampf (Dichte = 1,98) aus Chloracetaldehyd und Wasser (NATT.). Leitet man die Dämpfe über Calciumchlorid, das man auf 100° erhitzt, so erhält man den wasserfreien Chloracetaldehyd. Das Hydrat ist in Wasser, Alkohol und Äther löslich (NATT.). — Für das chemische Verhalten des Chloracetaldehyd-hydrates gelten die oben bei dem wasserfreien Chloracetaldehyd gemachten Angaben.

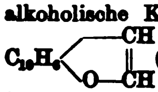
Chloracetaldehyd-monoäthylacetal, **β-Chlor-α-oxy-α-äthoxy-äthan**, **β-Chlor-α-oxy-diäthyläther**, **Chloraldehydalkoholat** $C_4H_9O_2Cl = CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Man tröpfelt unter Kühlung und Umschütteln 100 Tle. Dichloräther $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot O \cdot C_2H_5$ in ein Gemenge aus 100 Tln. Wasser und 40 Tln. gepulvertem Marmor ein und läßt einige Stunden stehen (FRITSCH, SCHUMACHER, *A.* 279, 305; vgl. JACOBSEN, *B.* 4, 216; ABELJANZ, *A.* 164, 217). — Flüssigkeit. Erstarrt nicht im Kältegemisch. D^{15}: 1,103. Zerfällt bei der Destillation in Monochloraldehydhydrat und Monochloracetal (F., SCH.).

Chloracetaldehyd-methyl-äthyl-acetal $C_5H_{11}O_2Cl = CH_2Cl \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dichloräther $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot O \cdot C_2H_5$ und Natriummethylat (LIEBEN, *A.* 146, 202; vgl. indessen FRITSCH, SCHUMACHER, *A.* 279, 308). — Flüssig. Kp: 137°; spez. Gew.: 1,056 bei 12,5° (L.).

Chloracetaldehyd-diäthylacetal, **β-Chlor-bis-[α-äthoxy]-äthan**, **Chloracetal** $C_6H_{13}O_2Cl = CH_2Cl \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in kaltgehaltenen 80%-igen Äthylalkohol (LIEBEN, *A.* 104, 114). Beim Erwärmen von Chloracetaldehyd mit Äthylalkohol (NATTERER, *M.* 5, 497). Man tröpfelt 1 Vol. Chloraldehydalkoholat $CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot O \cdot C_2H_5$ in 2 Vol. Alkohol, der mit Chlorwasserstoff gesättigt ist und läßt einige Stunden stehen (FRITSCH, SCHUMACHER, *A.* 279, 308). Durch anhaltendes Kochen von Dichloräther $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot O \cdot C_2H_5$ mit dem doppelten Volumen absoluten Alkohols (PATERNÒ, MAZZARA, *B.* 6, 1202). Aus Dichloräther $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot O \cdot C_2H_5$ und Natriumäthylat (LIEBEN, *A.* 146, 193; NATTERER, *M.* 3, 444). Aus (symmetrischem ?) Dichloräthylen $C_2H_2Cl_2$ und alkoholischem Natriumäthylat bei 40—50° (KLIEN, *J.* 1876, 336). — *Darst.* Man leitet Chlor in 1 l abgekühlten Äthylalkohol von 94—99%, bis das Produkt ein spez. Gew. 1,025 bei 25° besitzt, fügt dann $^1/_2$ l Äthylalkohol hinzu, erhitzt einige Stunden lang auf 55° und läßt mit Marmor in der Kälte stehen; man fällt dann mit Wasser und fraktioniert das gefällte Öl (FRITSCH, *A.* 279, 300). Man chloriert 132 g Paraldehyd bei 20—25° mit Hilfe eines aus konz. Salzsäure und 300 g $KMnO_4$ entwickelten Chlorstromes, möglichst im Sonnenlicht, läßt unter Kühlen und Rühren 300 ccm absol. Alkohol hinzutropfen, stellt über Nacht beiseite und gießt in Wasser (FREUNDLER, *Bl.* [4] 1, 70). Man läßt ein Mol.-Gew. Dichloräther $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot O \cdot C_2H_5$ zu etwas mehr als einem Mol.-Gew. trocknen Natriumäthylats unter Kühlung zutropfen,

erwärmt einige Stunden auf dem Wasserbade, filtriert das erhaltene Öl ab, erhitzt es mit verdünnter Kalilauge auf dem Wasserbade, nimmt mit Äther auf und destilliert nach dem Trocknen (KLÜGER, *M.* **26**, 881).

Flüssig. Kp: 156,8° (korr.) (PATERNÒ, MAZZARA, *B.* **6**, 1202). D^0: 1,0418 (P., M.); D^{15}: 1,026 (KLIEN). Molekulare Verbrennungswärme für konstantes Volum: 888,3 Cal., für konstanten Druck: 889,7 Cal. (RIVALS, *A. ch.* [7] **12**, 540). — Zersetzt sich beim Kochen mit Zinkpulver in C_2H_5Cl und Äthylalkohol (PATERNÒ, MAZZARA, *B.* **6**, 1202). Mit Chlorkalk entstehen Di- und Trichloracetal, Chloroform und gechlorter Acetaldehyd (GOLDBERG, *J. pr.* [2] **24**, 107). Beim Erhitzen mit Natrium auf 130—140° entstehen Äthylalkohol, Äthyl-vinyl-äther und u. a. wahrscheinlich auch Äthoxy-acetaldehyd-diäthyl-acetal $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ (WISLICENUS, *A.* **192**, 106). Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 4—5 Vol. Wasser), in HCl, Chloraldehyd und Bis-[β-Chlor-α-äthoxy-äthyl]-äther (s. u.) (FRANK, *A.* **206**, 342). Sättigt man Chloracetal mit Chlorwasserstoff und erwärmt unter weiterem Einleiten von Chlorwasserstoff auf 100—110°, so erhält man Dichloräther $CH_2Cl\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$ (NATTERER, *M.* **5**, 498). Gibt beim Erhitzen mit K_2S oder KSH in wäßr. Alkohol auf 120—150° das Sulfid $S[CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2]_2$ (E. FISCHER, *B.* **42**, 1071). Mit konz. Ammoniak entstehen bei 130° Aminoacetal $NH_2\cdot CH_2\cdot CH[O\cdot C_2H_5]_2$ und Diacetalylamin $NH[CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2]_2$ (L. WOLFF, *B.* **21**, 1482; vgl. WOHL, *B.* **21**, 616); die Umsetzung von Chloracetal mit alkoholischem Ammoniak wird durch die Anwesenheit von Natriumjodid beschleunigt (WOHL, *B.* **39**, 1953). Gibt beim Erhitzen mit einer alkoh. Lösung von Hydrazinhydrat auf 115—120° unter Druck Hydrazinoacetal $H_2N\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ (E. FISCHER, HUNSALZ, *B.* **27**, 178). Geht beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 140—150° in Äthoxy-acetaldehyd-diäthyl-acetal $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ über (LIEBEN, *A.* **146**, 196). Kondensiert sich mit β-Naphthol in Gegenwart einer Lösung von Natrium in Alkohol bei 180—200° zu β-Naphthoxyacetal $C_{10}H_7\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$; wird alkoholische Kalilauge als Kondensationsmittel angewandt, so entsteht Naphthofuran



(HESSE, *B.* **30**, 1438). Beim Erhitzen mit Eisessig auf 120° oder mit wasserfreier Oxalsäure auf 100—150° entstehen Chloracetaldehyd und Essigsäure- bezw. Oxalsäureester (NATTERER, *M.* **3**, 446). Gibt mit Anilin in Äther in Gegenwart von Natriumamid Phenylaminoacetal $C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ (WOHL, LANGE, *B.* **40**, 4728); liefert beim Erhitzen mit Benzylamin auf 130—140° Benzylaminoacetal (RÜGHEIMER, SCHÖN, *B.* **41**, 17); analog reagieren aliphatische primäre Amine (PAAL, VAN GEMBER, *Ar.* **246**, 306). Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 130° entsteht Glyoxal-bis-phenylhydrazon $(C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH—)_2$ (E. FISCHER, *B.* **26**, 96 Anm. 1).

Bis-chloräthyliden-mannit $C_{10}H_{16}O_6Cl_2 = C_6H_{10}O_6(CH\cdot CH_2Cl)_2$ s. Syst. No. 3009.

Bis-[β-chlor-α-äthoxy-äthyl]-äther $C_8H_{16}O_3Cl_2 = [CH_2Cl\cdot CH(O\cdot C_2H_5)]_2O$. *B.* Wurde bei der Einw. von Wasser (JACOBSEN, *B.* **4**, 216), von konzentrierter Kalilauge (ABELJANZ, *A.* **164**, 218) und von Zink (WISLICENUS, *A.* **226**, 270) auf Dichlordiäthyläther $CH_2Cl\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$ beobachtet. — Kp: etwa 165° (J.).

Chlor-acetaldehydschweflige Säure $C_2H_5O_4ClS = CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot O\cdot SO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Chloracetaldehydhydrat und Natriumdisulfitlösung (GLINSKY, *Z.* **1870**, 648; NATTERER, *M.* **3**, 454). — N a t r i u m s a l z, $NaC_2H_4O_4ClS$. Sechsseitige Tafeln mit 2 Mol. Wasser (bei langsamem Verdunsten der wäßrigen Lösung). Wird im Vakuum wasserfrei. Beim Umkrystallisieren des Salzes $NaC_2H_4O_4ClS + 2H_2O$ aus Alkohol erhält man ein Salz $NaC_2H_4O_4ClS + {}^1/_2H_2O$ als Pulver (NATT.). Liefert beim Kochen mit Soda keinen Chloraldehyd, sondern einen in Wasser unlöslichen Gummi (NATT.). Das wasserfreie Salz gibt beim Destillieren mit $K_2S_2O_7$ bei 200° Chloracetaldehyd (NATT.).

α.β-Dichlor-diäthyläther, α.β-Dichlor-[α-äthoxy]-äthan, meist schlechthin **Dichloräther** genannt $C_4H_8OCl_2 = CH_2Cl\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Chlorieren von Diäthyläther (LIEBEN, *A.* **111**, 121; **146**, 180). Beim Einleiten von HCl in ein Gemisch aus Chloracetaldehyd und Äthylalkohol (NATTERER, *M.* **5**, 496). Beim Einleiten von HCl in erwärmtes Chloracetal (NATT., *M.* **5**, 498). Aus Äthyl-β-chlorvinyl-äther $CHCl:CH\cdot O\cdot C_2H_5$ und HCl (GODEFROY, *J.* **1886**, 1173). — *Darst.* Durch Chlorieren von Diäthyläther (L., *A.* **146**, 181). — Scharf riechende Flüssigkeit. Kp: 140—145°; D: 1,174 bei 23° (L., *A.* **146**, 185). — Dichloräther erleidet beim Leiten über Bimsstein bei etwa 200° keine Zersetzung; erhitzt man ihn aber im geschlossenen Rohr auf 180°, so erfolgt Verkohlung unter gleichzeitiger Bildung von C_2H_5Cl (NATT., *M.* **5**, 491). Wird von Natrium nicht angegriffen. Eisen und Zink wirken heftig ein. Durch letzteres entstehen HCl, C_2H_5Cl, Äthylalkohol, Chloracetaldehyd, Bis-[α-äthoxy-β-chlor-äthyl]-äther und wahrscheinlich auch Chloracetaldehyd-äthylalkoholat (WISLICENUS, *A.* **226**, 263). In Gegenwart von Wasser wirkt Zink sehr lebhaft auf Dichloräther ein und liefert Äthylalkohol, Acetaldehyd, Diäthyläther und Chloracetaldehyd (W., *A.* **226**, 272). Bei der Einw. von Wasser auf Dichloräther entstehen HCl und Äthylalkohol

(L., A. 146, 230)); neutralisiert man die freiwerdende Salzsäure mit Calciumcarbonat, so erhält man Chloracetaldehyd-äthylalkoholat $CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$ (Fritsch, Schumacher, A. 279, 305; vgl. Jacobsen, B. 4, 216; Abeljanz, A. 164, 217). Gibt beim Behandeln mit Schwefelsäure HCl, Äthylschwefelsäure und Chloracetaldehyd (J., B. 4, 216). PCl_5 bildet C_2H_4Cl neben höheren chlorierten Äthanen (A., A. 164, 203). Mit PBr_5 entsteht Äthylbromid (L., A. 146, 215). Durch wäßr. Ammoniak werden Äthylalkohol, Chloracetaldehyd und andere Produkte gebildet (Natt., M. 5, 505). Einw. von konz. Kalilauge auf Dichloräther: Abeljanz, A. 164, 218. Beim Erwärmen von Dichloräther mit 3 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und 5 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd in wäßr.-alkoh. Lösung auf 60° entsteht Glyoxim HO·N:CH·CH:N·OH (Hantzsch, Wild, A. 289, 293). Läßt man 1 Mol.-Gew. Natriumalkoholat auf 1 Mol.-Gew. Dichloräther einwirken, so entsteht Chloracetal $CH_2Cl\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ (L., A. 146, 193). Beim Erhitzen mit überschüssigem Natriumalkoholat im Rohr auf 140—150° wird Äthoxy-acetaldehyd-diäthyl-acetal $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ erhalten (L., A. 146, 196). Essigsaures Silber bildet AgCl und $CH_2Cl\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (Bauer, A. 134, 176). Dichloräther setzt sich mit 3 Mol.-Gew. Phenol unter Bildung von Äthylchlorid und der Verbindung $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)_2$ (s. Syst. No. 588) um (Wislicenus, A. 243, 151); analoge Produkte entstehen mit α-Naphthol, Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon (Wis.), sowie mit den Kresolen (Brückner, A. 257, 322); abweichend verhält sich β-Naphthol, von welchen nur 2 Mol. unter Bildung einer Verbindung $C_{24}H_{19}OCl$ (s. bei β-Naphthol, Syst. No. 538) reagieren (Wis.). Auf eine ätherische Lösung von Dichloräther wirkt Zinkdiäthyl unter Bildung von α-Chlor-β-äthoxybutan $C_2H_5\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2Cl$ (Lieben, Bauer, A. 123, 132; L., 146, 188). Überschüssiges Zinkdiäthyl und Dichloräther liefern $C_2H_5\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ (Lieben, A. 178, 14). Dichloräther und Zinkdimethyl geben $CH_2Cl\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$ (L., B.). Dichloräther gibt mit Äthylmagnesiumbromid α-Chlor-β-äthoxy-butan (Houben, Führer, B. 40, 4994); entsprechende Verbindungen entstehen bei Verwendung homologer Alkyl- sowie der Phenyl-, Benzyl- oder α-Naphtylmagnesiumhalogenide (H., F.).

Chlormethyl-[α.β-dichloräthyl]-äther $C_3H_5OCl_3 = CH_2Cl\cdot CHCl\cdot O\cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Chlorieren von Chlormethyläthyläther $CH_2Cl\cdot O\cdot C_2H_5$, neben anderen Produkten (Litterscheid, A. 330, 121, 128). — Rauchende, die Augen angreifende Flüssigkeit. Kp: 144° bis 148°. — Spaltet mit $AgNO_3$ bei gewöhnlicher Temp. zwei Chloratome ab. Gibt eine Additionsverbindung mit 2 Mol. Pyridin.

2-Chlor-1-brom-äthan-sulfonsäure-(1) $C_2H_4O_3ClBrS = CH_2Cl\cdot CHBr\cdot SO_3H$. *B.* Das Chlorid (s. u.) der Säure wird mit Wasser zersetzt (Kohler, Am. 21, 357). — Beim Kochen der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes mit Zinkstaub entsteht Äthylensulfonsäure. — $NaC_2H_3O_3ClBrS$.

Chlorid $C_2H_3O_2Cl_2BrS = CH_2Cl\cdot CHBr\cdot SO_2Cl$. *B.* Man erhitzt in Chloroform suspendiertes bromoxyäthansulfonsaures Kalium $HO\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot SO_3K$ mit Phosphorpentachlorid (Kohler, Am. 21, 356). — Ölige Flüssigkeit.

2-Chlor-äthan-oxim-(1), Chloracetaldehyd-Oxim, Chloracetaldoxim $C_2H_4ONCl = CH_2Cl\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Man läßt α-Chloracetaldehyd mit 4 Mol.-Gew. salzsauren Hydroxylamins unter Zusatz von einigen Tropfen Wasser 12 Stunden stehen und erhitzt dann kurze Zeit auf dem Wasserbade (Meister, B. 40, 3442). — Stechend riechendes, zu Tränen reizendes Öl. Bei der Destillation unter 10 mm tritt vollständige Zersetzung ein.

2.2-Dichlor-äthanal-(1), Dichloracetaldehyd $C_2H_2OCl_2 = CHCl_2\cdot CHO$. *B.* Bei der Destillation von Dichloracetal $CHCl_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ mit Schwefelsäure (Paternò, Z. 1868, 667; Grimaux, Adam, Bl. [2] 34, 29; Oddo, Mameli, G. 33 II, 390). Durch Erhitzen eines Gemisches von Dichloracetal und Benzoesäureanhydrid mit konz. Schwefelsäure bis auf 200° (Wohl, Roth, B. 40, 216). Aus α.β.β-Trichlordiäthyläther beim Kochen für sich allein oder mit Wasser oder Säuren (O., M., G. 33 II, 389). Aus Acetylen und unterchloriger Säure bei 75—80° (Wittorf, C. 1900 II, 29). Bei 4-stündigem Kochen von 1 Tl. Methyl-[β.β-dichlorvinyl]-äther $CCl_2:CH\cdot O\cdot CH_3$ mit 5 Tln. verdünnter Schwefelsäure (1 Tl. H_2SO_4, 4 Tle. Wasser) (Denaro, G. 14, 119). Beim Erhitzen von Äthyl-[β.β-dichlor-vinyl]-äther $CCl_2:CH\cdot O\cdot C_2H_5$ mit Schwefelsäure auf 130—140° (O., M., G. 33 II, 384). Beim Erwärmen einer wäßr. Lösung von trichlormilchsaurem Natrium (Reisse, A. 257, 331; vgl. dazu Kötz, C. 1909 II, 2136). Weitere Bildungen s. u. bei dem Hydrat.

Wasserfreier Dichloracetaldehyd ist eine Flüssigkeit, deren Dämpfe die Augen stark angreifen. Kp: 88—90° (Paternò, Z. 1868, 667; Wohl, Roth, B. 40, 217). Kp: 89,5—90,5° (Oddo, Mameli, G. 33 II, 389). — Bleibt beim Aufbewahren in zugeschmolzenen Röhren unverändert (Pa., Z. 1868, 668). Geht beim Stehen in lose verschlossenen Gefäßen in ein amorphes Polymeres über, das in Alkohol unlöslich ist und sich beim Erhitzen auf 120° in den monomolekularen Dichloracetaldehyd zurückverwandelt (Pa., Z. 1868, 668; vgl. auch Friedrich, A. 206, 252); dasselbe Polymere entsteht in Gegenwart von geringen Mengen

Salzsäure (Jacobsen, *B.* 8, 88). In Berührung mit konz. Schwefelsäure polymerisiert sich der Dichloracetaldehyd zum krystallisierten Paradichloracetaldehyd $(C_2H_2Cl_2O)_n$ (s. u.) (Jacobsen, *B.*, 8, 88; vgl. auch Krey, *J.* 1876, 475). Rauchende Salpetersäure führt Dichloracetaldehyd in Dichloressigsäure über (Pa., *Z.* 1869, 394). PCl_5 erzeugt Acetylentetrachlorid $CHCl_2\cdot CHCl_2$ (Pa., Pisati, *G.* 1, 463; *J.* 1871, 507). Ist der Aldehyd stark salzsäurehaltig, so erhält man mit PCl_5 $\alpha.\beta.\beta.\alpha'.\beta'.\beta'$-Hexachlor-diäthyläther (Pa., *Z.* 1869, 393; Pa., Pi., *G.* 1, 468; *J.* 1871, 508). Liefert mit Hydroxylamin Glyoxim HO·N:CH·CH:N·OH (Reisse, *A.* 257, 332). Mit der äquimolekularen Menge Semicarbazid entsteht in alkoholischer Lösung das Semicarbazon $CHCl_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$, in wäßr. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur ein Gemisch dieses Semicarbazons mit Glyoxal-bis-semicarbazon, beim Kochen ausschließlich Glyoxal-bis-semicarbazon (Kling, *C. r.* 148, 569; *Bl.* [4] 5, 414). Liefert mit Diazoessigester γ-Dichloracetessigester (Schlotterbeck, *B.* 42, 2569). Gibt mit Zinkdiäthyl in Äther Äthylen und eine Zinkverbindung, die bei der Zerlegung durch Wasser β.β-Dichloräthylalkohol liefert (Delacre, *J.* 1887, 1247). Gibt mit Methylmagnesiumbromid 1.1-Dichlorpropanol-(2) $CHCl_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ (Wohl, Roth, *B.* 40, 217).

Krystallisierter polymerer Dichloracetaldehyd, Paradichloracetaldehyd $(C_2H_2Cl_2O)_n$. *B.* Aus monomolekularem Dichloraldehyd oder aus Dichloracetal $CHCl_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (Jacobsen, *B.* 8, 87). — Pyramiden. F: 129—130°. Spez. Gew.: 1,69. Sublimiert bei 210—220° unter Bildung von wenig gewöhnlichem Dichloracetaldehyd. Die totale Umwandlung in diesen erfolgt beim Erhitzen im Rohr auf 240—245°, oder mit konz. Schwefelsäure auf 120—130°. Leicht löslich in heißem Alkohol; spurenweise löslich in siedendem Wasser.

Dichloracetaldehyd-Hydrat $C_2H_4O_2Cl_2 = CHCl_2\cdot CH(OH)_2$. *B.* Aus dem wasserfreien Dichloracetaldehyd mittels Wassers unter Kühlung (Oddo, Mameli, *G.* 33 II, 398). Beim Kochen von α.β.β-Trichlordiäthyläther mit Wasser (O., M., *G.* 33 II, 393). Wurde als Nebenprodukt bei der Darstellung von Butyrchloral durch Einleiten von Chlor in Paraldehyd erhalten (Friedrich, *A.* 206, 251). — Krystalle (aus Benzol) (Fr.). Tafeln (O., M., *G.* 33 II, 396). F: 43° (Fr.), 56—57° (Denaro, *G.* 14, 120), 55—56° (O., M.). Kp: 118—121° (D.), 96—97,5° (O., M.). Leicht löslich in Wasser und Äther, löslich in CS_2 (Fr.). — Mit konz. Schwefelsäure entsteht wasserfreier Dichloracetaldehyd (Fr.).

Dichloracetaldehyd-dimethylacetal, β.β-Dichlor-α.α-dimethoxy-äthan $C_4H_8O_2Cl_2 = CHCl_2\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von α.β.β-Trichlordiäthyläther $CHCl_2\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$ mit absolutem Methylalkohol, neben Chlorwasserstoff und Dichloracetaldehyd-methyl-äthyl-acetal (Oddo, Mameli, *G.* 33 II, 414). — Flüssig. Kp: 166—168°. — Zersetzt sich bei der Einw. von konz. Schwefelsäure unter Bildung von Dichloracetaldehyd.

Dichloracetaldehyd-monoäthylacetal, β.β-Dichlor-α-oxy-α-äthoxy-äthan, β.β-Dichlor-α-oxy-diäthyläther $C_4H_8O_2Cl_2 = CHCl_2\cdot CH(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Eine Verbindung $CHCl_2\cdot CHO + 2\,CHCl_2\cdot CH(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$ entsteht bei der Einw. von Wasser auf α.β.β-Trichlordiäthyläther (neben anderen Produkten); man zerlegt die Verbindung durch Alkohol (O., M., *G.* 33 II, 399). Aus Dichloracetaldehyd und absolutem Alkohol (O., M., *G.* 33 II, 402). — Flüssig. Kp: 109,5—111°. D^{26}: 1,314. Schwer löslich in Wasser, noch schwerer in Ligroin. — Zersetzt sich leicht in Dichloracetal und Dichloracetaldehyd-Hydrat.

Dichlor-acetaldehyd-methyl-äthyl-acetal, β.β-Dichlor-α-methoxy-diäthyläther $C_5H_{10}O_2Cl_2 = CHCl_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von α.β.β-Trichlordiäthyläther mit absolutem Methylalkohol, neben Dichloracetaldehyd-dimethylacetal (O., M., *G.* 33 II, 415). — Flüssig. Kp: 173—175°.

Dichloracetaldehyd-diäthylacetal, β.β-Dichlor-α-äthoxy-diäthyläther, meist kurzweg als Dichloracetal bezeichnet $C_6H_{12}O_2Cl_2 = CHCl_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf 80%igen Äthylalkohol (Lieben, *A.* 104, 114) oder auf Acetal (Pinner, *B.* 5, 148). Aus α.β.β-Trichlordiäthyläther und Natriumäthylat (Jacobsen, *B.* 4, 217). Aus α.β.β-Trichlordiäthyläther und absolutem Alkohol (Oddo, Mameli, *G.* 33 II, 412). Findet sich auch unter den Produkten, die bei der Einw. von Wasser auf α.β.β-Trichlordiäthyläther entstehen (O., M., *G.* 33 II, 405). Aus 71,5 g α.β.β.β-Tetrachlordiäthyläther $CCl_3\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$ in 50 g absol. Alkohol mittels granulierten Zinks unter geringer Kühlung (Nieher, Foster, *Am. Soc.* 31, 414). — *Darst.* Man leitet in 1 l Alkohol von 94—99% anfangs unter Kühlung Chlor ein, solange noch glatte Absorption (später bei 25—30°) stattfindet, hebt die untere Schicht ab, vermischt dieselbe mit ½ l Alkohol und läßt mit Marmor stehen; die neutralisierte Lösung wird mit Wasser versetzt und das gefällte Öl fraktioniert (Fritsch, *A.* 279, 300; vgl. ferner Krey, *J.* 1876, 474). — Flüssig. Kp: 183—184° (Pinner, *A.* 179, 33), 182—184° (O., M., *G.* 33 II, 413). D^{14}: 1,1383 (Lieben, *A.* 104, 114). — Liefert mit PCl_5 α.β.β-Trichlordiäthyläther (Krey, *J.* 1876, 475). Beim Erwärmen mit gewöhnlicher konz. Schwefelsäure entsteht Dichloracetaldehyd (Paternò, *A.* 149, 373; vgl. Pinner, *A.* 179, 34). Beim Behandeln mit kalter rauchender Schwefelsäure entsteht ein schön krystal-

lisierter Körper $C_6H_8O_3Cl_6$, der bei 129° schmilzt (GRABOWSKY, *B.* 6, 1071). Dichloracetal gibt beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) auf 150° Dichloracetaldehyd (KREY, *J.* 1876, 475). Bei der Einw. von Natriumäthylat entsteht Glyoxal-tetraacetal $(C_2H_5\cdot O)_2CH\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ (PINNER, *B.* 5, 151). Liefert beim Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure Dichloracetaldehyd (WOHL, ROTH, *B.* 40, 217). Zinkdiäthyl wirkt auf Dichloracetal nach der Gleichung: $2CHCl_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2 + 3Zn(C_2H_5)_2 = 4C_2H_6 + 2(C_2H_5)_2O + 2C_2H_5Cl + ZnCl_2 + 2ZnO$ (PATERNÒ, *A.* 150, 134).

Dichloracetaldehyd-äthyl-propyl-acetal $C_7H_{14}O_2Cl_2 = CHCl_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot C_3H_7$. *B.* Aus $\alpha.\beta.\beta$-Trichlordiäthyläther und n-Propylalkohol, neben $\alpha.\alpha$-Dichloracetaldehyd-dipropylacetal (ODDO, MAMELI, *G.* 33 II, 418). — Flüssig. Kp: 202—204°.

Dichloracetaldehyd-dipropylacetal $C_8H_{16}O_2Cl_2 = CHCl_2\cdot CH(O\cdot C_3H_7)_2$. *B.* Aus $\alpha.\beta.\beta$-Trichlordiäthyläther und n-Propylalkohol, neben Dichloracetaldehyd-äthyl-propylacetal (O., M., *G.* 33 II, 419). — Flüssig. Kp: 212—214°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Solvenzien. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 130—140° Dichloracetaldehyd.

Verbindung $C_{10}H_{17}O_4Cl_5 = [CHCl_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot O]_2CH\cdot CH_2Cl$ (?). *B.* Aus dem $\alpha.\beta.\beta$-Trichlordiäthyläther $CHCl_2\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$ beim Kochen mit Wasser, neben anderen Produkten (ODDO, MAMELI, *G.* 33 II, 406). — Nadeln. F: 82—84°. Sehr leicht löslich in Benzin, Chloroform, Ligroin, unlöslich in Wasser. Zersetzt sich mit Schwefelsäure bei 130—140° unter Bildung von Dichloracetaldehyd.

α-Fluor-$\beta.\beta$-dichlor-diäthyläther $C_4H_7OCl_2F = CHCl_2\cdot CHF\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Fluor-1.1.2-trichlor-äthan oder 2.2-Difluor-1.1-dichlor-äthan mittels Natriumäthylats, neben 2-Fluor-1.1-dichlor-äthylen (SWARTS, *C.* 1903 I, 13). — Angenehm riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Kp: 121°. D^{25}: 1,214.

$\alpha.\beta.\beta$-Trichlor-diäthyläther, $\alpha.\beta.\beta$-Trichlor-[α-äthoxy]-äthan, meist schlechthin **Trichloräther** genannt $C_4H_7OCl_3 = CHCl_2\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$. Beim Chlorieren von Diäthyläther (JACOBSEN, *B.* 4, 217). Aus 25,16 g Dichloracetaldehyd und 10,25 g absolutem Alkohol durch wiederholtes Sättigen mit HCl (ODDO, MAMELI, *G.* 33 II, 392). Beim Erhitzen von Dichloracetal $CHCl_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ mit PCl_5 (KREY, *J.* 1876, 475). 1 kg $\alpha.\beta$-Dichlor-diäthyläther wird unter Erhitzen im Salzwasser-Bade etwa 40 Stunden mit Chlorgas behandelt, bis eine Gewichtszunahme von 241 g eingetreten ist (O., M., *G.* 33 II, 378). Beim Verseifen der durch Einleiten von Chlor in Borsäuretriäthylester entstehenden Verbindung (COPAUX, *C. r.* 127, 721). Aus $CHCl:CH\cdot O\cdot C_2H_5$ und Chlor (GODEFROY, *J.* 1886, 1173). — Flüssig. Kp: 167—168° (KREY). Kp: 170—175°; Kp_{10-20}: 89—90°; D^{14}: 1,2903 (ODDO, MAMELI, *G.* 33 II, 380). In jedem Verhältnis mit Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform mischbar, unlöslich in Wasser (O., M., *G.* 33 II, 381). — Zersetzt sich bei längerem Kochen in Äthyl-[$\beta.\beta$-dichlorvinyl]-äther (bezw. sein Dimeres) und HCl (O., M., *G.* 33 II, 381). Beim Erhitzen im Rohr auf 230—240° wird der Trichloräther in Äthylchlorid und Dichloracetaldehyd gespalten (O., M., *G.* 33 II, 387). Der gleiche Zerfall erfolgt bei der Einw. von Chlorwasserstoffgas bei der Temp. des Salzwasser-Bades und beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure (O., M., *G.* 33 II, 388). Siedendes Wasser zersetzt den Trichloräther in Dichloracetaldehyd, Dichloracetaldehyd-Hydrat, ein Additionsprodukt von 1 Mol. Dichloracetaldehyd und 2 Mol. seines Alkoholats, Dichloracetal, Äther des Dichloracetaldehyd-Alkoholats und eine Verbindung $C_{10}H_{17}O_4Cl_5$ (O., M., *G.* 33 II, 391). Die Einw. von Kalilauge, Natriumdisulfitlösung und wäßriger Äthylaminlösung verläuft wie die von Wasser (O., M., *R. A. L.* [5] 14 II, 587, 588; *G.* 36 I, 481, 482). Liefert mit trocknem Ammoniak Dichloracetal als Hauptprodukt (O., M., *R. A. L.* [5] 14 II, 588; *G.* 36 I, 482). Gibt mit absol. Äthylalkohol Dichloracetal neben etwas Dichloracetaldehyd und anderen Chlorprodukten (O., M., *G.* 33 II, 412). Gibt bei der Einw. von Natriumäthylat Dichloracetal neben anderen Produkten (J., *B.* 4, 217). Mit Äthylmercaptan entsteht Dichlormonothioacetal $CHCl_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)(S\cdot C_2H_5)$ (O., M., *R. A. L.* [5] 14 II, 593; *G.* 36 I, 488). Mit Phenolnatrium in Benzol entsteht Dichloracetaldehyd-äthyl-phenyl-acetal (O., M., *R. A. L.* [5] 14 II, 594; *G.* 36 I, 488).

Chlormethyl-[$\alpha.\beta.\beta$-trichloräthyl]-äther $C_3H_4OCl_4 = CHCl_2\cdot CHCl\cdot O\cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Chlorieren von Chlormethyl-äthyl-äther neben anderen Produkten (LITTERSCHEID, *A.* 330, 122, 129). — Kp: 174—176°. — Mit $AgNO_3$ lassen sich bei gewöhnlicher Temp. zwei Chloratome abspalten. Liefert eine Additionsverbindung mit 2 Mol. Pyridin.

$\alpha.\beta.\beta.\alpha'.\beta'.\beta'$-Hexachlor-diäthyläther $C_4H_4OCl_6 = CHCl_2\cdot CHCl\cdot O\cdot CHCl\cdot CHCl_2$. *B.* Bei der Einw. von PCl_5 auf stark salzsäurehaltigen Dichloracetaldehyd (PATERNÒ, *Z.* 1869, 393; PA., PISATI, *G.* 1, 468; *J.* 1871, 506). — Öl. Siedet bei 250° unter Entwicklung saurer Dämpfe (PA.). Gibt mit alkoh. Kalilauge eine bei 196° siedende Verbindung $C_4H_2OCl_4$, die sich mit Brom zu einer krystallinischen, bei 60° schmelzenden Verbindung $C_4H_2OCl_4Br_4$ vereinigt (PA.).

2.2.2-Trichlor-äthanal-(1), Trichloracetaldehyd, Chloral $C_2HOCl_3 = CCl_3 \cdot CHO$. *B.* Beim anhaltenden Chlorieren von absolutem Alkohol (LIEBIG, *A.* 1, 189). Hierbei hat man nach BROCHET (*A. ch.* [7] 10, 332; *Bl.* [3] 17, 228) zunächst die Vorgänge anzunehmen: $C_2H_5 \cdot OH + 2Cl_2 = CH_2Cl \cdot CHCl(OH) + 2HCl$ und $CH_2Cl \cdot CHCl(OH) + C_2H_5OH = CH_2Cl \cdot CHCl \cdot O \cdot C_2H_5 + H_2O$; dann entstehen $CHCl_2 \cdot CHCl \cdot O \cdot C_2H_5$, $CHCl_2 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot C_2H_5$, $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot C_2H_5$. Ältere Erklärungsversuche s.: LIEBEN, *B.* 3, 910; WURTZ, VOGT, *Z.* 1871, 679; JACOBSEN, NEUMEISTER, *B.* 15, 601; FRITSCH, *A.* 279, 293. — Beim Chlorieren von wäßr. Aldehyd, erst in der Kälte und dann beim Erwärmen (PINNER, *B.* 4, 256; *A.* 179, 25; WURTZ, VOGT, *Z.* 1871, 679). — Durch Erhitzen von Trichloracetal mit Schwefelsäure auf 150° (PATERNÒ, *A.* 150, 256). — Aus Tetrachlordiäthyläther $CCl_3 \cdot CHCl \cdot O \cdot C_2H_5$ durch Destillieren mit konz. Schwefelsäure oder Erhitzen mit Wasser auf 100° im Rohr (WURTZ, VOGT, *Z.* 1871, 680). — Bei der Destillation von Stärke (oder Zucker) mit Braunstein und Salzsäure (STÄDELER, *A.* 61, 101).

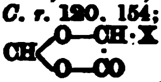
Darst. Man leitet Chlorgas durch absoluten Alkohol, anfangs in der Kälte, dann unter Erwärmen (zuletzt bis zum Kochen), solange noch Chlor aufgenommen wird; das erhaltene Chloralalkoholat $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot C_2H_5$ (PERSONNE, *Z.* 1870, 172, 351) wird mit dem doppelten Volumen konz. Schwefelsäure geschüttelt, das freie Chloral abgehoben und über $CaCO_3$ rektifiziert (LIEBIG, *A.* 1, 193). In Gegenwart von Eisenchlorid erfolgt die Chlorierung des Alkohols schneller und ist die Ausbeute an Chloral größer als beim Operieren mit Chlor allein (PAGE, *A.* 225, 209). Behandelt man das Chlorierungsprodukt zuletzt in gasförmigem Zustande mit feuchtem Chlor, so erhält man ein reineres Chloral und kann den Betrieb kontinuierlich gestalten (BESSON, D. R. P. 133021; *C.* 1902 II, 553). Technische Darstellung s. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. III [Berlin-Wien 1916], S. 403; vgl. TRILLAT, *Bl.* [3] 17, 230. Als Nebenprodukte erhält man bei der Chloralbereitung: Äthylidenchlorid, Äthylenchlorid und 1.1.2-Trichloräthan (KRÄMER, *B.* 3, 257), Dichloressigsäureäthylester, Trichloräthylalkohol, auch Chloroform (wahrscheinlich durch Zersetzung von Trichloressigsäure gebildet) (ALTSCHUL, V. MEYER, *B.* 26, 2756).

Physikalische Eigenschaften. Chloral ist eine farblose Flüssigkeit von süßlichem und stechendem Geruch. Erstarrungspunkt: —57,5° (VAN ROSSEM, *Ph. Ch.* 62, 681). Kp: 97,7° (korr.) (PASSAVANT, *Soc.* 39, 55; vgl. THORPE, *Soc.* 37, 191); Kp: 97,8—98,1° (PERKIN, *Soc.* 51, 808); Kp_{760}: 97° (VAN ROSSEM, *Ph. Ch.* 62, 681). D_4^0: 1,54175 (PASSAVANT, *Soc.* 39, 55; vgl. THORPE, *Soc.* 37, 191); D_4^{15}: 1,5292; D_{15}^{15}: 1,5197; D_{25}^{25}: 1,5060 (PERKIN, *Soc.* 51, 808); D_4^{20}: 1,5121 (BRÜHL, *A.* 203, 12). n_α^{20}: 1,45298; n_D^{20}: 1,45572; n_γ^{20}: 1,46786 (BRÜHL). Ausdehnungskoeffizient: PASSAVANT, THORPE. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* 66, 387. Magnetische Molekularrotation: PERKIN, *Soc.* 51, 808. Dielektrizitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 309. Chloral wird bei der Temperatur der flüssigen Luft durch Kathodenstrahlen tiefgelb gefärbt (GOLDSTEIN, *B.* 36, 1979).

Chemisches Verhalten. Chloral verbindet sich mit Wasser zu Chloralhydrat (s. u.), das sich den meisten Reagenzien gegenüber wie die wasserfreie Verbindung verhält. — Chloral ist gegen Wasser und verdünnte Säuren sehr beständig (E. A. WERNER, *Soc.* 85, 1377). In geringem Maße zerfällt es mit Wasser in Dichloressigsäure und Salzsäure: $CCl_3 \cdot CHO + H_2O = CHCl_2 \cdot CO_2H + HCl$ (KÖTZ, *C.* 1909 II, 2136). Mit gasförmigen Halogenwasserstoffen entstehen Additionsverbindungen $CCl_3 \cdot CH(OH)Halg.$ (MULDER, *R.* 7, 322; VORLÄNDER, *A.* 341, 21). — Rauchende Salpetersäure oxydiert Choral zu Trichloressigsäure (KOLBE, *A.* 54, 183; JUDSON, *B.* 3, 782). Beim Erhitzen von Chloral mit Jodsäure und Wasser auf 100° entstehen CO_2, $CHCl_3$, ICl_3 und Jod (AMATO, *J.* 1875, 473). Verhalten (Verbrennung) des Chlorals gegen HgO, $KMnO_4$, CrO_3: COTTON, *Bl.* [2] 43, 421. Bei Einw. von Wasserstoffsuperoxyd oder CAROscher Säure liefert Chloral Dichloralperoxydhydrat $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot O \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$ neben Chloralhydroperoxyd $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot OH$ (BAEYER, VILLIGER, *B.* 33, 2481). Chloral fällt Silberlösung nicht; beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung wird aber Silber unter Spiegelbildung ausgeschieden (STÄDELER, *A.* 106, 253). — Durch Zink und Salzsäure wird Chloral in Aldehyd übergeführt (PERSONNE, *A.* 157, 113). Beim Erwärmen einer wäßr. Chlorallösung mit fein zerteiltem Zink oder Eisenpulver entsteht Methan neben CH_3Cl und CH_2Cl_2 (COTTON, *Bl.* [2] 42, 622). — Von Chlor wird Chloral im Sonnenlicht leicht zerlegt nach der Gleichung: $C_2HOCl_3 + 2Cl_2 = CCl_4 + COCl_2 + HCl$ (H. GAUTIER, *Bl.* [2] 45, 87). Bei Einw. von Chlor, Brom oder Jod in Gegenwart von $AlCl_3$ entsteht Hexachloräthan (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] 17, 794, 796). Beim Erhitzen mit Brom auf 150° entstehen $CCl_3 \cdot COBr$, CCl_3Br, CO und HBr (OGLIALORO, *B.* 7, 1461). Bei der Einw. von PCl_5 auf Chloral in Aceton entsteht die Verbindung $CCl_3 \cdot CH{<}{}^{O}_{O}{>}PCl_3$, ferner Tetrachloräthylen und Pentachloräthan (GIOLITTI, *G.* 34 I, 247; s. a. PATERNÒ, *A.* 151, 116). PCl_3Br_2 liefert Trichlordibromäthan (PATERNÒ, *G.* 1, 590). P_2S_5 erzeugt bei 160° u. a. Trichloräthylen (PATERNÒ, OGLIALORO, *B.* 7, 81). Beim Erwärmen mit $AlCl_3$ entstehen neben Perchloräthylen reichliche Mengen Pentachloräthan (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] 19, 260). Bei

der Einw. von wasserfreiem Aluminiumchlorid oder Eisenchlorid unterhalb 40° entsteht ein Produkt, das beim Waschen mit Wasser oder verdünnten Säuren ein festes polymeres Chloral liefert (ERDMANN, D. R. P. 139392; *C.* 1903 I, 743). Chloral liefert beim Kochen mit der Verbindung $Al_2Cl_3(O\cdot C_2H_5)_3$ in CS_2-Lösung und Zersetzen der Masse mit Wasser eine Verbindung $C_5H_5OCl_3$ (S. 619) (PERRIER, TROST, *C. r.* 140, 147). Unter der Einw. von Aluminiumäthylat als Kondensationsmittel entsteht Trichloressigsäuretrichloräthylester als Hauptprodukt (TISCHTSCHENKO, GRIGORJEW, *C.* 1906 II, 1554). Beim Erwärmen von Chloral mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure entsteht Chloralid (Trichlormilchsäuretrichloräthylidenester) (STÄDELER, *A.* 61, 104; 106, 253; KEKULÉ, *A.* 105, 293; GRABOWSKI, *B.* 8, 1433; WALLACH, *A.* 193, 5, 12); über Verbindungen von Chloral mit Schwefelsäure bezw. Pyroschwefelsäure s. S. 618. Über Polymerisation durch geringe Mengen Schwefelsäure s. S. 618 bei Metachloral. — Jodkalium wirkt auf Chloral bei Gegenwart von Wasser unter Bildung von Chloroform und Ausscheidung von Jod (AMATO, *J.* 1875, 473). — Chloral verbindet sich mit NH_3 zu Chloralammoniak $CCl_3\cdot CH(OH)\cdot NH_2$ (PERSONNE, *A.* 157, 114); beim Erhitzen mit Ammoniumacetat auf 100° entstehen das dimolekulare Chloralimid, das trimolekulare Chloralimid vom Schmelzpunkt 146° und eine bei 225° schmelzende Verbindung $C_5H_6ON_2Cl_5$ (?) (R. SCHIFF, *G.* 21, 491). Mit Hydroxylamin liefert Chloral je nach den Versuchsbedingungen Chloralhydroxylamin $CCl_3\cdot CH(OH)\cdot NH\cdot OH$ (HANTZSCH, *B.* 25, 702), Chloraloxim $CCl_3\cdot CH:N\cdot OH$ (V. MEYER, *A.* 264, 119) oder Chlorglyoxime $CCl(:N\cdot OH)\cdot CH:N\cdot OH$ (HANTZSCH, *B.* 25, 708). — Es reagiert leicht mit Alkalidisulfiten (STÄDELER, *A.* 106, 253; KERP, BAUR, *C.* 1907 II, 970). Die Verbindung $C_2HOCl_3+KHSO_3$ (S. 623, Z. 17 v. o.) entsteht sogar bei Anwendung von neutralem Kaliumsulfit, indem dieses sich in saures Sulfit und freies Alkali umsetzt, welch' letzteres einen Teil des Chlorals in Chloroform und Formiat spaltet (vgl. unten) (RATHKE, *A.* 161, 154). Erwärmt man aber Chloralhydrat mit Kaliumsulfitlösung auf 80°, so krystallisiert zunächst das Salz $CH(SO_3K)_2\cdot CHO+KHSO_3+H_2O$, und aus der Mutterlauge erhält man $C_6H_{22}O_{31}Cl_3S_7K_7 = [CCl(SO_3K)_2\cdot CHO+KHSO_3]+2[CHCl(SO_3K)\cdot COH+KHSO_3]+7H_2O$ (RATHKE, *A.* 161, 154). — Konz. wäßrige Alkalien spalten das Chloral schon in der Kälte in Chloroform und ameisensaures Alkali (Darstellung von reinem Chloroform) (LIEBIG, *A.* 1, 197). Über den Verlauf der Zers. in Chloroform und Ameisensäure durch Alkalien vgl.: E. A. WERNER, *Soc.* 85, 1377; REICHER, *R.* 4, 347; ENKLAAR, *R.* 23, 419; 24, 419; 25, 297; 29, 173; BÖTTGER, KÖTZ, *J. pr.* [2] 65, 481. Chloral bildet mit Alkalien, Ammoniak oder Aminen neben Chloroform und ameisensaurem Salz auch Kohlenoxyd (BELOHOUBEK, *C.* 1898 I, 558). Alkoholisches Kali bildet $CHCl_3$ und Ameisensäureester (KEKULÉ, *A.* 119, 188). Zersetzung durch $Mg(OH)_2$: ROSENTHALER, REIS, *C.* 1907 II, 891. Eine wäßr. Chlorallösung, mit Schwefelammonium versetzt, läßt auf Zusatz von Säure ein hellbraunes Produkt von der Zusammensetzung $C_{12}H_{24}O_6N_4S_{12}$ (D: 1,62; sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkalien) fallen (DAVY, *J.* 1875, 473). Mit gelbem Schwefelammonium entsteht, nachdem die Flüssigkeit einige Minuten klar geblieben ist, plötzlich ein gelblicher Niederschlag, der Schwefel und mercaptanartige Verbindungen zu enthalten scheint (LESINSKY, GUNDLICH, *Am.* 19, 603; s. a. OGSTON, *Fr.* 21, 124). Über die Einw. von Kaliumhydrosulfid s.: MICHAEL, *B.* 9, 1267; NICOL, *J.* 1881, 588.

Analog wie mit Wasser verbindet sich Chloral mit Alkohol zu Chloralalkoholat (PERSONNE, *J.* 1869, 504), ferner mit homologen Alkoholen (JACOBSEN, *A.* 157, 243), mit Glykol und Glycerin (HENRY, *B.* 7, 762), aber nicht z. B. mit Trimethylcarbinol (GABUTTI, *G.* 31 I, 87), ferner nicht mit aromatischen Alkoholen (JACOBSEN). — Bei der Kondensation von Formaldehyd mit Chloralhydrat durch konz. Schwefelsäure entstehen Bis-trichlormethyl-tetroxan und Bis-trichlormethyl-trioxin (PINNER, *B.* 31, 1927; 33, 1432). Mit Glykose reagiert Chloral unter Bildung von α- und β-Glykochloralose (Syst. No. 2735) (HEFFTER, *B.* 22, 1050; HANRIOT, RICHET, *C. r.* 116, 63); ähnlich verläuft die Reaktion mit anderen Zuckern (HANRIOT, *C. r.* 120, 154; 122, 1129). — Chloral vereinigt sich mit α-Oxysäuren zu Chloraliden $CCl_3\cdot$



(WALLACH, *A.* 193, 35); analoge Verbindungen entstehen mit α-Ketonsäureestern, welche hierbei als ungesättigte α-Oxysäureester reagieren (SCHIFF, *B.* 31, 1305). Mit Säureanhydriden und Säurechloriden tritt Chloral zu Verbindungen vom Typus $CCl_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot R)_2$ und $CCl_3\cdot CHCl(O\cdot CO\cdot R)$ zusammen (V. MEYER, DULK, *A.* 171, 65; GABUTTI, BARGELLINI, *G.* 31 I, 86). Mit Phosgen verbindet es sich bei Gegenwart tertiärer Amine zu $CCl_3\cdot CHCl\cdot O\cdot COCl$ bezw. $(CCl_3\cdot CHCl\cdot O)_2CO$ (BAYER & Co., D. R. P. 121223; *C.* 1901 II, 69). Mit Blausäure entsteht Trichlormilchsäurenitril $CCl_3\cdot CH(OH)\cdot CN$ (vgl.: HAGEMANN, *B.* 5, 151; BISCHOFF, PINNER, *B.* 5, 208). Mit Cyankalium in alkoholischer Lösung entsteht als wesentliches Produkt Dichloressigsäureäthylester (WALLACH, *A.* 173, 288; vgl. dazu KÖTZ, *C.* 1909 II, 2136); mit Cyankalium in wäßr. Lösung entsteht, je nach den Bedingungen, Dichloressigsäure oder die Verbindung $3C_2HOCl_3+HCN$ (Syst. No. 156) (WALLACH, *A.* 173, 295; CECH, *B.* 9, 1020). Mit Benzoylchlorid in wäßr. KCN-Lösung bildet sich O-Benzoyl-trichlormilchsäurenitril (FRANCIS, DAVIS, *Soc.* 95, 1407). Chloral,

mit Malonsäure und Pyridin erhitzt, gibt γ.γ.γ-Trichlor-β-oxy-buttersäure (vgl. DÖBNER, SEGELITZ, *B.* **38**, 2733). — Die Verbindung von Chloral mit Äthylamin zerfällt bei der Destillation in Chloroform und Äthylformamid: $CCl_3\cdot CHO + C_2H_5\cdot NH_2 = CHCl_3 + C_2H_5\cdot NH\cdot CHO$ (HOFMANN, *B.* **5**, 247). Die Verbindungen mit Säureamiden werden von verdünnten Säuren nicht angegriffen, aber durch Alkalien leicht zerlegt (JACOBSEN, *A.* **157**, 245). Mit der äquimolekularen Menge Semicarbazid oder Semicarbazidacetat in nicht zu verd. wäßr. Lösung entsteht das Semicarbazid $CCl_3\cdot CH(OH)\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (KLING, *C. r.* **148**, 569; *Bl.* [4] **5**, 412). Über Verbindungen von Chloral mit Aldoximen und Chinonoximen vgl. v. HEYDEN, D. R. P. 66877; *Frdl.* III, 994. Chloral liefert mit Diazomethan in kaltem Äther α.α.α-Trichloraceton; daneben entsteht bei einem Überschuß von Chloral in geringer Menge Trichlorchloralaceton $CCl_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CCl_3$(?) (SCHLOTTERBECK, *B.* **42**, 2562). Mit Diazoessigester entsteht γ-Trichlor-acetessigester (SCHLOTTERBECK, *B.* **40**, 3001). — Chloral verbindet sich mit (1 Mol.) Zinkdimethyl; behandelt man das Produkt mit Wasser, so entsteht Trichlorisopropylalkohol $CCl_3\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ (GARZAROLLI-THURNLACKH, *A.* **210**, 77). Bei Anwendung überschüssigen Zinkdimethyls erhält man Dimethylisopropylcarbinol (RIZZA, Ж. **14**, 99). Aus Chloral und Zinkdiäthyl entsteht ein Produkt, das bei der Zers. durch Wasser Trichloräthylalkohol liefert (GARZAROLLI-THURNLACKH, *A.* **210**, 76). Chloral liefert bei der Einw. auf die ätherische Lösung von Methylmagnesiumjodid Trichlorisopropylalkohol (L. HENRY, *C. r.* **138**, 205), mit der Magnesiumverbindung des γ-Jod-α-methoxypropans als Hauptprodukt ε.ε.ε-Trichlor-δ-oxy-α-methoxy-pentan (HAMONET, *C. r.* **142**, 210), mit Acetylendimagnesiumbromid das Glykol $Cl_3C\cdot CH(OH)\cdot C{:}C\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$ (JOZITSCH, *Bl.* [3] **30**, 211). — Aus Chloral, Benzol und $AlCl_3$ (s. auch COMBES, *Bl.* [2] **41**, 382; *A. ch.* [6] **12**, 271) entstehen in Gegenwart von CS_2: $(C_6H_5)_2CH\cdot CH(C_6H_5)_2$, $(C_6H_5)_2C{:}C(C_6H_5)_2$, $(C_6H_5)_2CH_2$, $(C_6H_5)_2C{:}CCl_2$, $(C_6H_5)_3CH$, $(C_6H_5)_2C{:}C(C_6H_5)\cdot OH$, $C_6H_5\cdot CH{:}CCl_2$ und 9.10-Diphenyl-phenanthren (BILTZ, *B.* **26**, 1952; *A.* **296**, 219; *B.* **38**, 203). Bei Abwesenheit von CS_2 erhielt DINESMANN (*C. r.* **141**, 201) $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$ und mit Toluol, Xylol, Anisol (anstatt Benzol), analoge Carbinole. In Gegenwart von konz. Schwefelsäure gibt Chloral mit Benzol Diphenyl-trichloräthan $CCl_3\cdot CH(C_6H_5)_2$ (BAEYER, *B.* **5**, 1098). Mit alkylierten m-Oxybenzoesäuren kondensiert es sich leicht in Gegenwart von Schwefelsäure zu Phthalid-Derivaten, z. B.: $(RO)_2C_6H_3\cdot CO_2R$

$$+ CCl_3\cdot CHO = (R\cdot O)_2C_6H_2\!\left\langle\begin{matrix}CO\\ \\ CH\cdot CCl_3\end{matrix}\right\rangle\!O + R\cdot OH$$ (FRITSCH, *A.* **296**, 344).

Physiologisches Verhalten, Verwendung, Nachweis, quantitative Bestimmung des Chlorals s. S. 620 bei Chloralhydrat.

Polymere Chlorale:

Flüssiges polymeres Chloral $(C_2HOCl_3)_x$. *B.* Man erhitzt Chloral mit $AlCl_3$ auf 60—70°, fällt dann mit Wasser und destilliert das gefällte Öl (COMBES, *A. ch.* [6] **12**, 267). — Flüssig. Kp: 239,5—240°. Riecht nach Chloral. — Wird durch Erhitzen mit Kalilauge in Chloroform und Ameisensäure zerlegt. Geht durch Reduktion in Äthylalkohol und durch Oxydation in Trichloressigsäure über.

Über festes polymeres Chloral, das durch Eintragen von $AlCl_3$ unter 40° entsteht, s. ERDMANN, D. R. P. 139392 (*C.* **1903** I, 743):

Metachloral $(C_2HOCl_3)_x$. *B.* Bei Gegenwart geringer Beimengungen geht das Chloral allmählich in amorphes, in Wasser unlösliches Metachloral über. Diese Umwandlung wird besonders durch Schwefelsäure bewirkt. Entfernt man die Schwefelsäure durch Schütteln des Chlorals mit 1% Barythydrat und destilliert, so bleibt das Chloral jahrelang flüssig (BYASSON, *J.* **1880**, 696). Spuren von Salzsäure bewirken, selbst nach zehn Monaten, nur eine geringe Trübung. Schneller erfolgt die Umwandlung durch Stehenlassen mit 6 Tln. konz. Schwefelsäure. Sie kann unter Umständen sehr plötzlich und unter bedeutender Wärmeentwicklung stattfinden (MALLET, *Am.* **19**, 809). — Metachloral verhält sich gegen Alkalien und konz. Salpetersäure wie Chloral. Durch Destillation bei 180° geht es völlig in gewöhnliches Chloral über (KOLBE, *A.* **54**, 183).

Polymeres Chloral („Viferral") $(C_2HOCl_3)_x$. *B.* Aus Chloral bei Gegenwart von Pyridin (GÄRTNER, D. R. P. 165984; *C.* **1906** I, 513; WITTHAUER, GÄRTNER, *C.* **1905** II, 155; s. a. MEYER-DULK, *A.* **171**, 76). — Weißes Pulver. Sintert von 150° an, schmilzt bei 153—155°. Leicht löslich in siedendem Wasser unter Bildung von Chloralhydrat, in Alkohol unter Bildung von Chloralalkoholat. — Gibt mit Alkalien Chloroform und Ameisensäure. Hat hypnotische Wirkung.

Mit vorstehendem polymeren Chloral ist vielleicht eine feste Verbindung identisch, die in der ersten Phase der Einw. von konz. Schwefelsäure auf Chloral entsteht (GÄRTNER, D. R. P. 170534; *C.* **1906** I, 1807).

Verbindungen von Chloral mit Schwefelsäure bezw. Pyroschwefelsäure, sowie mit Halogenwasserstoffen:

Verbindung $C_8H_6O_{11}Cl_{12}S_2 = 4C_2HOCl_3 + H_2S_2O_7$. *B.* Durch Mischen stark rauchender

Schwefelsäure mit Chloral (GRABOWSKI, *B.* **6**, 225). — Krystalle. Wird von kaltem Wasser nicht verändert, durch Alkohol in Schwefelsäure und Chloralalkoholat gespalten (GR.).

Verbindung $C_{10}H_2O_{16}Cl_{15}S_3 = 5C_2HOCl_3 + H_2S_2O_7 + H_2SO_4$. *B.* Man wäscht das Rohprodukt der Einw. von kalter rauchender Schwefelsäure auf Chloral mit kaltem Wasser und krystallisiert den Rückstand aus Äther um (GRABOWSKI, *B.* **6**, 1070). — Krystallisiert unverändert aus warmem Alkohol. Schmilzt bei 70° unter Zersetzung. Löst sich nicht in Wasser, zieht aber an der Luft Wasser an und geht in eine weiche Masse über, welche, möglichst kalt mit Acetylchlorid behandelt, die **Verbindung** $C_8H_{12}O_{17}Cl_{12}S_3$ (= $4C_2HOCl_3 + H_2S_2O_7 + H_2SO_4 + 2H_2O$) in bei 92° schmelzenden Nadeln hinterläßt.

Chloralmonohydrochlorid $C_2H_2OCl_4 = CCl_3 \cdot CHO + HCl$. *B.* Aus den Komponenten bei —15° (VORLÄNDER, *A.* **341**, 21). — Weiße Krystalle.

Chloralmonohydrobromid $C_2H_2OCl_3Br = CCl_3 \cdot CHO + HBr$. *B.* Aus den Komponenten bei —15° (VORLÄNDER, *A.* **341**, 22). — Weißes Krystallpulver.

Verbindung $C_2H_3OCl_3$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen einer Lösung von $Al_2Cl_3(O \cdot C_2H_5)_3$ (gewonnen aus 174 g $AlCl_3$, 60 g absolutem Alkohol und 600 ccm CS_2), mit 94 g Chloral und Zers. der Masse mit Wasser (PERRIER, PROST, *C. r.* **140**, 147). — Terpenartig riechende Flüssigkeit. Kp_{36}: 101—103°; Kp_{764}: 182—187° (geringe Zers.). D^{15}: 1,423. Unlöslich in Wasser. — Beständig gegen NH_3. Wird durch heiße Schwefelsäure in Chloral, durch Chromsäuregemisch in Chloroform übergeführt. Durch heiße Kalilauge und Anilin in alkoh. Lösung wird ein Carbylamin gebildet.

Chloralhydrat $C_2H_3O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(OH)_2$. *B.* Chloral verbindet sich unter Wärmeentwicklung mit Wasser (LIEBIG, *A.* **1**, 195). Zur Reinigung kann man das Chloralhydrat aus Schwefelkohlenstoff (Ligroin, Chloroform, Terpentinöl) umkrystallisieren (FLÜCKIGER, *Z.* **1870**, 432).

Im Chloralhydrat ist das Wasser nicht als Krystallwasser enthalten; denn es gibt zum Unterschiede von wasserfreiem Chloral nicht die Aldehydreaktion mit Fuchsin und SO_2 (CARO, V. MEYER, *B.* **13**, 2343). Auch die Differenz zwischen der magnetischen Molekularrotation von Chloralhydrat und Chloral, welche 7,151—6,591 = 0,56 beträgt, spricht dafür, daß das Wasser im Chloralhydrat chemisch gebunden ist (PERKIN, *Soc.* **51**, 809).

Physikalische Eigenschaften. Monoklin-prismatische (GROTH, *B.* **5**, 676; vgl. GROTH, Chemische Krystallographie, Tl. III [Leipzig 1910], S. 48) Krystalle. Betreffs verschiedener Formen, in denen Chloralhydrat auftritt, s.: V. MEYER, DULK, *A.* **171**, 74; POPE, *Soc.* **75**, 455. — Über den Schmelzpunkt (vgl.: WOLF, *C.* **1900** I, 757; RUDOLPHI, *Ph. Ch.* **37**, 429; v. ROSSEM, *Ph. Ch.* **62**, 685) werden Angaben gemacht, die zwischen 46° und 57° schwanken. Diese Verschiedenheiten werden durch Dissoziations-Erscheinungen bedingt. Der „natürliche" Schmelzpunkt — d. h. die Temperatur, bei welcher das Schmelzen innerhalb einer Flüssigkeit erfolgt, in der sich das Dissoziations-Gleichgewicht hergestellt hat, — liegt bei 47,4° (v. R.). Schmelzpunkte von Chloral-Wasser-Gemischen: VAN ROSSEM, *Ph. Ch.* **62**, 693. Chloralhydrat siedet bei 97,5° (FLÜCKIGER, *J.* **1870**, 611). Die Dampfdichte (vgl. DUMAS, *A. ch.* [2] **56**, 136) zeigt Dissoziation in Chloral- und Wasser-Dampf an. Dampfdichte unter verschiedenen Temperatur- und Druck-Bedingungen: BLACKMAN, *C.* **1909** I, 1528. — D^{-188}: 1,9744 (DEWAR, *Chem. N.* **91**, 218). D: 1,901 bei gewöhnlicher Temperatur (RÜDORFF, *B.* **12**, 252). D_4: 1,818 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 562). $D_4^{20,2}$: 1,9081; D_4^{44}: 1,9000 (RUDOLPHI, *Ph. Ch.* **37**, 426). $D_{11,5}^{11,5}$: 1,6415; $D_{24,4}^{24,4}$: 1,6274; $D_{35,5}^{35,5}$: 1,6136 (PERKIN, *Soc.* **51**, 809). D_4^{66}: 1,5745 (ROUCHER, LEBAIGNE, JUNGFLEISCH, *Z.* **1870**, 352). — 1 Tl. Wasser löst bei 17,5° 4,74 Tle. Chloralhydrat (MAUCH, *Ar.* **240**, 115). Es ist leicht löslich in Alkohol, löslich in 45 Tln. CS_2 bei 15—18° und in 4—5 Tln. siedendem CS_2 (FLÜCKIGER, *Z.* **1870**, 432). Löslichkeit in Wasser, Äthylalkohol, Chloroform, Toluol und Dichten der gesättigten Lösungen bei verschiedenen Temperaturen: SPEYERS, *Amer. J. Science*, SILLIMAN [4] **14**, 293; *C.* **1902** II, 1239. — Chloralhydrat ist nur in Eisessig-Lösung in erheblichem Maße dissoziiert zu Chloral und Wasser. In anderen Lösungsmitteln zeigt sich weder bei der Gefrierpunkts- noch bei der Siedepunktsbestimmung eine wesentliche Dissoziation (BRUNER, *C.* **1902** I, 978). Chloralhydrat verhält sich als kryoskopisches Lösungsmittel normal (BRUNER, *C.* **1902** I, 978). Schmelz- und Lösungswärme usw.: BERTHELOT, *A. ch.* [5] **12**, 536; **20**, 521. Sublimationsdruck: VAN ROSSEM, *Ph. Ch.* **62**, 278. Optisches Brechungsvermögen von Lösungen: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] **31**, 347; RUDOLPHI, *Ph. Ch.* **37**, 426. Magnetische Molekularrotation: PERKIN, *Soc.* **51**, 809. Dielektrizitätskonstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 310. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. Ch.* [8] **8**, 328. Elektrische Leitfähigkeit und elektrolytische Dissoziation in wäßr. Lösung: H. EULER, *B.* **39**, 347.

Chemisches Verhalten. Chloralhydrat verhält sich den meisten Reagenzien gegenüber wie wasserfreies Chloral (s. S. 616). Beim Schütteln mit konz. Schwefelsäure bildet es Chloral zurück (LIEBIG, *A.* **1**, 210). Es zersetzt sich unter dem Einfluß des Sonnenlichts bei Abwesenheit von Sauerstoff nach der Gleichung: $CCl_3 \cdot CH(OH)_2 = 3HCl + 2CO$, mit ungenügenden Mengen Sauerstoff nach der Gleichung: $CCl_3 \cdot CH(OH)_2 + 2O = 3HCl + 2CO_2$, mit

viel Sauerstoff nach der Gleichung: $2CCl_3\cdot CH(OH)_2+7O = 3H_2O+3Cl_2+4CO_2$ (SCHOORL, VAN DEN BERG, *C.* **1906** I, 650). Zersetzung unter der Einw. von Gasglühlicht: SCHOORL, VAN DEN BERG, *C.* **1906** I, 696. Beim Erhitzen von Chloralhydrat mit 5 Tln. konz. Glycerin destillieren $CHCl_3$, Ameisensäure und Allylformiat (BYASSON, *J.* **1872**, 441). — Mit Silberoxyd auf 34° erwärmt, bildet Chloralhydrat Dichloressigsäure (MAUMENÉ, *Z.* **1866**, 96). Trocknes Kaliumchlorat wirkt beim Erwärmen lebhaft auf Chloralhydrat ein und erzeugt saures trichloressigsaures Kalium, CO_2, Chlor, $COCl_2$ und $CHCl_3$ (SEUBERT, *B.* **18**, 3337). Beim Schmelzen von Chloralhydrat mit Rhodanammonium entsteht die Verbindung $C_5H_5Cl_6N_3S$ (NENCKI, SCHAFFER, *J. pr.* [2] **18**, 430 (s. Syst. No. 215). — Über eine Verbindung von Chloralhydrat mit $MgBr_2$ vgl.: B. MENSCHUTKIN, *C.* **1906** II, 1838; *C.* **1907** I, 1742; *Z. a. Ch.* **53**, 30.

Physiologisches Verhalten. In Dosen von 1,5—5 g innerlich eingenommen, bewirkt es Schlaf und Anästhesie (LIEBREICH, *B.* **2**, 269); nach Eingabe von Chloralhydrat tritt im Harn Urochloralsäure $C_8H_{11}O_7Cl_3$ (s. u.) auf. Die Angabe, daß sich Chloral im Blut teilweise zu ameisensaurem Alkali und Chloroform umsetze und daß letzterem die schlafbringende Wirkung zukomme, ist falsch (vgl. v. MERING, MUSCULUS, *B.* **8**, 662). — Ausführlicheres über die physiologische Wirkung vgl. in KOBERTS Lehrbuch der Intoxikationen, Bd. II (2. Aufl.) [Stuttgart 1906], S. 930; vgl. auch: ROHDE, *C.* **1905** II, 1544; *A. Pth.* **54**, 104; W. H. SCHULTZ, *C.* **1906** II, 1076; CARLSON, *C.* **1907** I, 491; BORNSTEIN, *C.* **1906** I, 750. — Über fäulniswidrige Wirkung des Chlorals vgl.: E. JACOBSEN, *J.* **1872**, 441; PERSONNE, *J.* **1874**, 507.

Verwendung. Chloral dient als Schlafmittel (LIEBREICH, *B.* **2**, 269). — Verwendung als Lösungs- und Quellungsmittel bei organischen und anorganischen Substanzen (Alkaloide, Harze, Farbstoffe, Stärke usw.): MAUCH, *Ar.* **240**, 113, 176.

Nachweis. Man zerlegt das Chloral durch Alkali in Ameisensäure und Chloroform und prüft dann auf $CHCl_3$. — Über Farbenreaktionen vgl. CORELLI, *Ch. Z.* **31**, 342. — Nachweis im Harn: KULISCH, *C.* **1897** II, 391.

Unterscheidung des Chlorals von Trichlorbutanal (Butyrchloral): GABUTTI, *C.* **1904** I, 480.

Prüfung auf Reinheit: Deutsch. Arzneib., 5. Ausgabe [1910], S. 116.

Zur quantitativen Bestimmung löst man etwa 5 g Chloralhydrat in Wasser, gibt überschüssige (etwa 35 ccm) n-Natronlauge hinzu und titriert den Überschuß des freien Natrons mit Normalsäure; 165,5 g Chloralhydrat neutralisieren 1000 ccm Normalnatron: $C_2HOCl_3+NaHO = HCO_2Na+CHCl_3$. Ist das Chloral salzsäurehaltig, so wird seine Lösung zuvor mit $CaCO_3$ geschüttelt (V. MEYER, HAFFTER, *B.* **6**, 600). Die Behandlung mit Alkali muß in der Kälte vorgenommen werden, damit eine Zers. des $CHCl_3$ vermieden wird, welche das Resultat beeinflussen würde (K. MÜLLER, *Ch. N.* **23**, 113; WESTON, ELLIS, *Ch. N.* **95**, 210; s. ferner HINRICHS, *C.* **1903** I, 1158; GARNIER, *C.* **1908** I, 1492). — Man unterwirft 3 g ca. 15 Minuten lang der Einw. von 50 ccm $^1/_2$ n-Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur und titriert zunächst bis zur Neutralisation mit $^1/_2$ n-Schwefelsäure, sodann weiter, zur Bestimmung des gebildeten NaCl, mit $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$. Hat man a ccm $^1/_2$ n-Schwefelsäure und b ccm $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$ gebraucht, so sind $(50-a-\frac{b}{5})$ ccm $^1/_2$ n-Natronlauge zur Zerlegung des Chloralhydrats erforderlich gewesen (SELF, *C.* **1907** II, 1019; s. auch WALLIS, *C.* **1906** I, 1053). — Bestimmung, auf die Entchlorung mit Aluminium oder Zink in Essigsäure gegründet: SELF, *C.* **1907** II, 1019. Quantitative jodometrische Bestimmung: RUPP, *Ar.* **241**, 326; **243**, 469. — Quantitative Ermittelung in der gerichtlich-chemischen Analyse: KIPPENBERGER, *Ar.* **238**, 81; Bestimmung in Leichenteilen: BETTINK, VAN DEN DRIESSEN MAREEUW, *C.* **1906** I, 1906.

Chloralalkoholat läßt sich im Chloralhydrat analog der ZEISELschen Methoxylbestimmungs-Methode quantitativ durch Überführung in Äthyljodid bestimmen, dessen Jod als Jodsilber gewogen wird (SCHMIDINGER, *M.* **21**, 36).

Urochloralsäure $C_8H_{11}O_7Cl_3$ (oder $C_8H_{13}O_7Cl_3$?). *B.* Im Harn, bei täglichem Einnehmen von 4—5 g Chloralhydrat (MUSCULUS, MERING, *Bl.* [2] **23**, 486; MERING, *H.* **6**, 483). Der Harn wird auf dem Wasserbade zum Sirup verdunstet und dieser wiederholt mit einem Gemisch aus 600 ccm Äther, 300 ccm Alkohol (von 90%) und 30 ccm Schwefelsäure (gleiche Teile konz. Säure und Wasser) ausgeschüttelt. Man verdunstet die ätherische Lösung, neutralisiert den Rückstand mit chlorfreiem Baryt und fällt erst mit Bleizucker und dann mit Bleiessig (E. KÜLZ, *Archiv f. Physiol.* **28**, 509). Der Bleiessigniederschlag wird durch H_2S zerlegt, die freie Säure mit Baryt neutralisiert und verdunstet. Das auskrystallisierte Bariumsalz zerlegt man durch verdünnte Schwefelsäure, verdunstet die Lösung in gelinder Wärme zum Sirup und stellt diesen über Schwefelsäure, bis er erstarrt. Dann kocht man wiederholt mit viel Äther aus (E. KÜLZ, *Archiv f. Physiol.* **33**, 223). — Seideglänzende Nadeln. F: 142° (E. KÜLZ). Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. 1 g Säure löst sich in 234 ccm wasserfreiem Äther (E. K.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Reagiert stark

sauer. Wird aus den Salzen nicht durch Essigsäure abgeschieden. Bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entstehen CO_2, Ameisensäure und Oxalsäure. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Trichloräthylalkohol und Glykuronsäure $C_6H_{10}O_7$. Liefert bei der Destillation mit Salzsäure Furfurol (TOLLENS u. a., *B.* 25, 2569). Reduziert in der Wärme Silberlösung und alkalische Kupfer- und Wismutlösungen. — Die Salze sind fast alle löslich in Wasser und unlöslich in absolutem Alkohol; nur mit Bleiessig wird ein Niederschlag erhalten. Die Säure und ihre Salze sind linksdrehend. — NaĀ. Seideglänzende Nadeln (MERING). — KĀ. Seideglänzende Nadeln (KÜLZ). — BaĀ₂. Atlasglänzende Blättchen (aus Ätheralkohol) (E. KÜLZ).

Trichloracetaldehyd-monomethylacetal, *β.β.β*-**Trichlor-*α*-oxy-*α*-methoxy-äthan, Chloral-methylalkoholat** $C_3H_5O_2Cl_3 = CCl_3\cdot CH(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Chloral und Methylalkohol (MARTIUS, MENDELSSOHN-BARTHOLDY, *B.* 3, 444; JACOBSEN, *A.* 157, 244). — Hygroskopische Nadeln. F: nahe oberhalb 50° (J.), 38° (KUNTZE, *Ar.* 246, 98). Kp: 98° (M., M.-B.), 106° (J.).

Trichloracetaldehyd-dimethylacetal, Methyl-[*β.β.β*-trichlor-*α*-methoxy-äthyl]-äther, Chloral-dimethylacetal, Trichloräthylidendimethyläther $C_4H_7O_2Cl_3 = CCl_3\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Methyltetrachloräthyläther $CCl_3\cdot CHCl\cdot O\cdot CH_3$ und Methylalkohol bei 110° (MAGNANINI, *G.* 16, 332). — Flüssig. Kp: 183,2° (korr.). Spez. Gew.: 1,40 bei 0°, 1,28 bei 100°.

Trichloracetaldehyd-monoäthylacetal, *β.β.β*-**Trichlor-*α*-oxy-diäthyläther, Chloral-äthylalkoholat,** gewöhnlich schlechthin **Chloralalkoholat** genannt $C_4H_7O_2Cl_3 = CCl_3\cdot CH(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chloral und Äthylalkohol (PERSONNE, *J.* 1869, 504; MARTIUS. MENDELSSOHN-BARTHOLDY, *B.* 3, 444). Beim Einleiten von Chlor in absoluten Äthylalkohol (LIEBEN, *B.* 3, 907; PERSONNE). — Nadeln. F: 46° (LI., *B.* 3, 909; TRILLAT, *Bl.* [3] 17, 233), 56—57° (JACOBSEN, *A.* 157, 244), 46,6° (LEOPOLD, *Ph. Ch.* 66, 361), 50° (KUNTZE, *Ar.* 246, 98). Kp: 115—116° (M., M.-B.); Kp_{771}: 116,8° (LE., *Ph. Ch.* 66, 364). D^{40}: 1,143 (M., M.-B.); D_4^{66}: 1,3286 (JUNGFLEISCH, *Z.* 1870, 352). Weniger löslich in Wasser als Chloralhydrat (TRILLAT, *Bl.* [3] 17, 233; vgl. LIEBEN, *B.* 3, 910). Chloralalkoholat ist nur in Eisessiglösung erheblich zu Chloral und Alkohol dissoziiert, in andern Mitteln nicht (BRUNER, *C.* 1902 I, 978). Schmelzwärme: BERTHELOT, *A. ch.* [5] 27, 394. Spezifische Wärme: B., *A. ch.* [5] 27, 394. — Zerfällt beim Erhitzen auf 157° bezw. 198° vollständig in Chloral und Alkohol; diese Spaltung tritt teilweise schon beim Destillieren ein (LI., *B.* 3, 910). Gibt mit konzentrierter Schwefelsäure Chloral und Äthylschwefelsäure (J., *A.* 157, 245). Bei der Einw. wäßriger Alkalien entstehen Ameisensäure und Chloroform (TRILLAT, *Bl.* [3] 17, 234). Geht mit überschüssigem Isoamylalkohol in das Chloralisoamylalkoholat über (GADAMER, *Ar.* 243, 30; s. dazu KUNTZE, *Ar.* 246, 91). Beim Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf 150° entstehen Essigäther, $CCl_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)(O\cdot C_2H_5)$ und $CCl_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (REBUFFAT, *G.* 17, 408). Beim Erhitzen mit Natriumacetat in absolutem Alkohol erfolgt aber Spaltung in Chloroform und Ameisensäure (R.). Liefert mit Acetylchlorid $CCl_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)(O\cdot C_2H_5)$ (V. MEYER, DULK, *A.* 171, 70). Bildet mit der äquimolekularen Menge Semicarbazid in alkoholischer Lösung das Semicarbazid $CCl_3\cdot CH(OH)\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (KLING, *C. r.* 148, 569; *Bl.* [4] 5, 413).

Chloral-chloräthylalkoholat, Chloral-glykolchlorhydrin $C_4H_6O_2Cl_4 = CCl_3\cdot CH(OH)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus wasserfreiem Chloral und *β*-Chlor-äthylalkohol (HENRY, *B.* 7, 763). — Gibt mit PCl_5 Pentachloräther $CCl_3\cdot CHCl\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$.

Chloral-methyl-äthyl-acetal $C_5H_9O_2Cl_3 = CCl_3\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Tetrachloräther $CCl_3\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$ und Methylalkohol bei 110° (MAGNANINI, *G.* 16, 331). — Flüssig. Kp: 193,4° (korr.). Spez. Gew.: 1,32 bei 24°.

Chloral-diäthylacetal, Trichlor-acetal $C_6H_{11}O_2Cl_3 = CCl_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in 75%/₀igen Äthylalkohol (BYASSON, *Bl.* [2] 32, 304). Beim Behandeln von Chloralalkoholat $CCl_3\cdot CH(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$ mit Chlor bei 80° (BY., *Bl.* [2] 32, 304). Bei anhaltendem Kochen von Tetrachloräther $CCl_3\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$ mit Alkohol (WURTZ, FRAPOLLI, *J.* 1872, 438; PATERNÒ, PISATI, *J.* 1872, 303). — Flüssig. Kp: 197° (B.); $Kp_{748,7}$: 204,8° (PA., PI., *J.* 1872, 303). D: 1,288 (B.); D^0: 1,2813; $D^{11,5}$: 1,2655; $D^{80,5}$: 1,1617 (PA., PI.). 1 l Wasser löst kaum 5 g (B.). In jedem Verhältnis löslich in Alkohol, Äther, Glycerin (B.). — Gibt beim Erhitzen über 200° oder bei der Destillation mit konzentrierter Schwefelsäure wasserfreies Chloral (B.). Wird selbst bei 150° nicht von Chlorwasserstoff angegriffen (JACOBSEN, NEUMEISTER, *B.* 15, 602). Wird von Alkalien kaum verändert (B.).

Ein **festes Trichloracetal** $C_6H_{11}O_2Cl_3$ erhielt PATERNÒ (*A.* 150, 255) bei der Einw. von Chlor auf 80%/₀igen Alkohol. — Krystallisiert aus Alkohol oder Äther in kaffeinähnlichen Nadeln. Schmilzt bei 83° (KREY, *J.* 1876, 475) und siedet nicht unzersetzt bei 230°

(PA.). Läßt sich nur mit Wasserdämpfen unzersetzt destillieren (PA., *A*. **150**, 255). Gibt mit Schwefelsäure bei 150° Chloral (?) (PA.).

Chloral-propylalkoholat $C_5H_9O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B*. Beim Mischen von 15 g wasserfreiem Chloral und 6,1 g Propylalkohol (GABUTTI, *G*. **31** I, 86). Aus Chloral und Natriumpropylat (VITORIA, *C*. **1905** I, 345; *R*. **24**, 293). — Flüssig. Kp: 120—122° (G.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (G.). — Reagiert mit PCl_5 unter Bildung von Tetrachloräthyl-n-propyläther (V.).

Chloral-isopropylalkoholat $C_5H_9O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot CH(CH_3)_2$. *B*. Aus 10 g wasserfreiem Chloral und 4 g Isopropylalkohol (GABUTTI, *G*. **31** I, 88). — Nadeln. F: 47° (G.), 45° (KUNTZE, *Ar*. **246**, 98). Kp: 108° (G.).

Chloral-äthyl-isopropyl-acetal $C_7H_{13}O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot CH(CH_3)_2$. *B*. Aus Tetrachlordiäthyläther $CCl_3 \cdot CHCl \cdot O \cdot C_2H_5$ und Isopropylalkohol bei 160° (PERGAMI, *G*. **26** II, 473). — Flüssig. Kp: 198—204°.

Chloral-n-butylalkoholat $C_6H_{11}O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Nadeln. F: 49° (KUNTZE, *Ar*. **246**, 98).

Chloral-äthyl-sek.-butyl-acetal $C_8H_{15}O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B*. Aus Tetrachlordiäthyläther $CCl_3 \cdot CHCl \cdot O \cdot C_2H_5$ und sek.-Butylalkohol bei 160° (PERGAMI, *G*. **26** II, 473). — Kp: 208—215°.

Chloral-äthyl-isobutyl-acetal $C_8H_{15}O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B*. Aus Tetrachlordiäthyläther und Isobutylalkohol bei 200° (PERGAMI, *G*. **26** II, 468). — Flüssig. $Kp_{758,7}$: 229,3°. D^{22}: 1,186.

Chloral-diisobutylacetal $C_{10}H_{19}O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CH[O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B*. Aus Tetrachloräthyl-isobutyl-äther und Isobutylalkohol bei 200° (PERGAMI, *G*. **26** II, 471). — Flüssig. $Kp_{756,7}$: 241,8°. D^0: 1,139; D^{26}: 1,133.

Chloral-tert.-butylalkoholat $C_6H_{11}O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot C(CH_3)_3$. Nadeln. F: 43° (KUNTZE, *Ar*. **246**, 98).

Chloral-[trichlor-tert.-butyl]-alkoholat, Chloral-acetonchloroform $C_6H_8O_2Cl_6 = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CCl_3$. *B*. Aus Chloral oder Chloralhydrat durch Erwärmen mit Acetonchloroform (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D.R.P. 151188; *C*. **1904** I, 1506). — F: 65°. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen. — Schwefelsäure spaltet in der Kälte in Chloral und Acetonchloroform. Reduziert Permanganat erst beim Kochen. Riecht und schmeckt campherartig.

Chloral-l-amylalkoholat $C_7H_{13}O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. An der Luft rauchende ölige Flüssigkeit. $[\alpha]_D^{m}$: +1,19° (KUNTZE, *Ar*. **246**, 99). — Umsetzung mit Äthylalkohol und anderen Alkoholen: K., *Ar*. **246**, 101.

Chloral-tert.-amylalkoholat, Dimethyläthylcarbinol-chloral $C_7H_{13}O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$. *B*. Durch Mischen molekularer Mengen von Chloral und tert.-Amylalkohol (Chem. Fabr. Rhenania, D.R.P. 99469; *C*. **1899** I, 237). Aus Chloralhydrat und tert.-Amylalkohol durch mehrstündiges Erwärmen auf 60° (KALLE & Co., D.R.P. 115251; *C*. **1900** II, 1141). Aus Chloralhydrat und Amylen bei Gegenwart von Kondensationsmitteln, z. B. Salzsäure (KALLE & Co., D.R.P. 115252; *C*. **1900** II, 1167). — Ölige, farblose Flüssigkeit von campherartigem Geruch und kühlend brennendem Geschmack. D^{15}: 1,24 (FUCHS, *Z. Ang*. **1899**, 1191). — Wird durch Kochen mit Wasser völlig zersetzt (Chem. Fabr. Rhenania).

Chloral-isoamylalkoholat $C_7H_{13}O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B*. Aus Chloral und Isoamylalkohol (MARTIUS, MENDELSSOHN-BARTHOLDY, *B*. **3**, 444; JACOBSEN, *A*. **157**, 244). Durch Auflösen von Chloraläthylalkoholat in wäßrigem überschüssigem Amylalkohol (GADAMER, *Ar*. **243**, 30). — Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: etwa 56° (J.). Kp: 145—147° (J.).

Chloral-cetylalkoholat $C_{18}H_{35}O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_3$. Mikroskopische Nadeln (JACOBSEN, *A*. **157**, 244).

Chloral-allylalkoholat $C_5H_7O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. Nadeln. F: 20,5°; Kp: 116° (OGLIALORO, *B*. **7**, 1462). — Liefert mit Acetylchlorid das Acetat $CCl_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ (OLIVERI, *G*. **14**, 13). Mit Benzoylchlorid erfolgt Bildung von Allylbenzoat und Chloral (OL., *G*. **14**, 14).

Dichloral-glykol, Chloral-äthylenglykolat $C_6H_8O_4Cl_6 = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$. *B*. Aus Glykol und wasserfreiem Chloral (HENRY, *B*. **7**, 762; DE FORCRAND, *Bl*. [3] **2**, 256). — Krystalle. F: 42° (DE F.). — Scheidet mit konzentrierter Schwefelsäure Chloral ab (H.). Bei der Einw. von PCl_5 entsteht eine nicht flüchtige, ölige Verbindung $CCl_3 \cdot CHCl \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CHCl \cdot CCl_3$ vom spezifischen Gewicht 1,73 bei 17° (H.).

Chloral-methylenglykol, Chloralhydrat-oxymethyläther $C_3H_5O_3Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von 1.5-Bis-trichlormethyl-tetroxan (s. Syst. No. 3008) mit alkoholischem Ammoniak auf 200° (PINNER, *B.* 31, 1934). — Nadeln, die bei ca. 95° erweichen und bei 120° schmelzen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, flüchtig mit Wasserdampf.

Dichloralperoxydhydrat $C_4H_4O_4Cl_6 = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot O \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$. *B.* Aus Chloral mit Wasserstoffsuperoxyd in ätherischer Lösung oder mit Kaliumpersulfat und Schwefelsäurehydrat bei gewöhnlicher Temperatur (BAEYER, VILLIGER, *B.* 33, 2481). — Blätter oder Tafeln (aus Benzol oder Chloroform). Nadeln mit 1 Mol. Äther (aus Äther). Verliert den Krystalläther an der Luft. Die ätherfreie Verbindung schmilzt unscharf bei 122° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, weniger in Benzol und Chloroform. — Entwickelt mit Kaliumjodidlösung stürmisch Sauerstoff unter Abscheidung von wenig Jod.

Chloral-schweflige Säure $C_2H_3O_4Cl_3S = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot SO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht, wenn man schweflige Säure in eine Lösung von 32 g wasserfreier Soda in 70 ccm Wasser einleitet und unter Kühlung 100 g Chloralhydrat in wenig Wasser hinzufügt (KERP, BAUR, *C.* 1907 II, 970). — Natriumsalz $NaC_2H_2O_4Cl_3S$. Krystalle. Zersetzt sich in wäßriger Lösung (K.). — Kaliumsalz $KC_2H_2O_4Cl_3S$. Blättchen (RATHKE, *A.* 161, 154).

Verbindungen des Chlorals mit Schwefelsäure bezw. Pyroschwefelsäure s. S. 618.

Verbindung $C_2HO_2Cl_6P = CCl_3 \cdot CH{<}^{O}_{O}{>}PCl_3$ (?). *B.* Beim Zutropfen von 134 g wasserfreiem Chloral zu 161 g PCl_5 neben Pentachloräthan (GIOLITTI, *G.* 34 I, 250). — Schweres Öl, das stechend riecht und an der Luft raucht. Kp: 238—242°. — Spaltet sich beim Erhitzen mit Ammoniak in Chloroform, Ammoniumphosphat und Ammoniumformiat.

Verbindungen von Chloral mit Halogenwasserstoffsäuren s. S. 619.

Methyl-[tetrachlor-äthyl]-äther $C_3H_4OCl_4 = CCl_3 \cdot CHCl \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Chloralmethylalkoholat und PCl_5 (MAGNANINI, *G.* 16, 332). — Flüssig. Kp: 178° (korr.); spez. Gew.: 1,54 bei 0°, 1,39 bei 100° (M.). — Reagiert mit Methylmagnesiumjodid unter Bildung von α.α-Dichlor-β-methoxy-propylen (s. S. 435) (VITORIA, *C.* 1905 I, 345; *R.* 24, 289).

α.β.β.β-Tetrachlor-diäthyläther, Tetrachloräther $C_4H_6OCl_4 = CCl_3 \cdot CHCl \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Chlorieren von Diäthyläther (MALAGUTI, *A.* 32, 17). Aus Monochloräther $CH_3 \cdot CHCl \cdot O \cdot C_2H_5$ und Chlor bei Gegenwart von Jod (WURTZ, VOGT, *Z.* 1871, 679). Beim Behandeln von Chloralalkoholat $CCl_3 \cdot CH(OH)(O \cdot C_2H_5)$ mit PCl_5 (HENRY, *B.* 4, 101, 435; *B.* 7, 765; PATERNÒ, PISATI, *J.* 1872, 303). Aus $CCl_2{:}CH \cdot O \cdot C_2H_5$ und Chlor (GODEFROY, *J.* 1886, 1174). — *Darst.* Man gibt allmählich zu 218 g PCl_5 in 100 ccm trocknem Äther eine Lösung von 200 g Chloralalkoholat in 150 ccm trocknem Äther, wobei man die Temperatur auf 10—20° hält, läßt nach erfolgter Zugabe $^1/_2$ Stunde stehen, gießt auf Eis, macht mit ca. 600 ccm gekühlter wäßriger Natronlauge (1 : 2) schwach alkalisch und destilliert im Dampfstrom (NEHER, FORSTER, *Am. Soc.* 31, 411). — Flüssig. $Kp_{756,7}$: 189,7° (PA., PI.); $Kp_{760,1}$: 189,4° (korr.); Kp_{18}: 79° (N., F.). D^0: 1,4379; $D^{11,6}$: 1,4182; $D^{99,3}$: 1,3055 (PA., PI.); D^{20}_4: 1,4225 (N., F.). — Geht bei Einw. von granuliertem Zn in verdünnterer alkoh. Lösung (auf 1 Mol.-Gew. des Tetrachloräthers mindestens 5 Mol.-Gew. Alkohol) bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur fast ausschließlich in Äthyl-β.β-dichlorvinyl-äther über; in einer konzentrierteren Lösung entsteht, wenn man die Reaktionslösung nicht kühlt, hauptsächlich Dichloracetal (N., F., *Am. Soc.* 31, 414). Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser im Rohr oder bei der Destillation mit konzentrierter Schwefelsäure in Äthylalkohol, HCl und Chloral (W., V., *Z.* 1871, 680). Bei der Einw. von 10%iger alkoholischer Kalilauge (PA., PI.) oder von 50%iger wäßriger Kalilauge (G.) entsteht Äthyltrichlorvinyl-äther $CCl_2{:}CCl \cdot O \cdot C_2H_5$. Schwefelwasserstoff gibt beim Leiten durch Tetrachloräther (aus Äther bereitet) zwei flüchtige Verbindungen, die sich durch Alkohol trennen lassen; zunächst krystallisiert $C_4H_6OS_2$ (Nadeln bei 120—123° schmelzend), in den Laugen bleibt $C_4H_6OCl_2S$ (Schuppen, bei 70—72° schmelzend) (MALAGUTI, *A.* 32, 29). Beim Erhitzen von Tetrachloräther mit Alkohol entsteht Trichloracetal (W., V., *Z.* 1871, 680); analog wirken andere (primäre und sekundäre) Alkohole bei 200°, z. B.: $C_4H_6OCl_4 + C_4H_9 \cdot OH = CCl_3 \cdot CH(O \cdot C_4H_9)(O \cdot C_2H_5) + HCl$ (PERGAMI, *G.* 26 II, 474). Reagiert mit Methylmagnesiumjodid unter Bildung von α.α-Dichlor-β-äthoxypropylen (s. S. 435) (VITORIA, *C.* 1905 I, 345; *R.* 24, 289).

α.β.β.β.β'-Pentachlor-diäthyläther $C_4H_5OCl_5 = CCl_3 \cdot CHCl \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Bei der Einw. von PCl_5 auf Chloral-glykolchlorhydrin $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$ (s. S. 621) (HENRY, *B.* 7, 763). — Kp: 235°. Spez. Gew.: 1,577 bei 8°.

[α.β.β.β-Tetrachlor-äthyl]-n-propyl-äther $C_5H_8OCl_4 = CCl_3 \cdot CHCl \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Chloralpropylalkoholat $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot C_3H_7$ und PCl_5 (VITORIA, *C.* 1905 I, 345; *R.* 24, 293). — Kp_{764}: 199—200°. — Reagiert mit Methylmagnesiumjodid unter Bildung von α.α-Dichlor-β-propyloxy-propylen (s. S. 435).

[α.β.β.β-Tetrachlor-äthyl]-isobutyl-äther $C_6H_{10}OCl_4 = CCl_3\cdot CHCl\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Chloralisobutylalkoholat und PCl_5 (Pergami, *G.* 26 II, 470). — Flüssig. $Kp_{761,6}$: 215,2°. D^0: 1,332; D^{17}: 1,324. — Mit Isobutylalkohol entsteht bei 200° Chloral-diisobutyl-acetal.

Oktachlordiäthyläther $C_4H_2OCl_8 = (CCl_3\cdot CHCl)_2O$ (?). *B.* Durch Einw. von Chlor auf Äthylidenoxychlorid $(CH_3\cdot CHCl)_2O$ im Sonnenlicht (Roth, *B.* 8, 1017). — Campherartig riechende Krystalle. Sublimierbar.

Chloralammoniak $C_2H_4ONCl_3 = CCl_3\cdot CH(OH)\cdot NH_2$. *B.* Aus Chloral und NH_3 (Städeler, *A.* 106, 253; Personne, *A.* 157, 114). — *Darst.* Ammoniakgas wird in eine Lösung von wasserfreiem Chloral in Chloroform geleitet (R. Schiff, *B.* 10, 167). — Kleine Nadeln. F: 62—64° (R., S.). Fast unlöslich in kaltem Wasser (R., S.). Kryoskopische Versuche zur Bestimmung des Mol.-Gew.: Delépine, *Bl.* [3] 19, 171. — Bei 8 Monate langem Stehen von Chloralammoniak entstehen NH_3, NH_4Cl und Chloraldiformamid (Béhal, Choay, *A. ch.* [6] 27, 320). Zerfällt beim Erhitzen für sich auf 100° in Chloroform und Formamid, daneben entstehen die beiden stereoisomeren trimolekularen Chloralimide (vgl. u.) und Chloraldiformamid (B., Ch., *A. ch.* [6] 26, 6). Gibt beim Kochen mit Wasser Chloroform und Ammoniumformiat (Personne, *A.* 157, 114; vgl. Béhal, Choay, *A. ch.* [6] 26, 1). Reagiert mit Dinatriummalonsäurediäthylester unter Bildung von 2.6-Dioxy-1.4-dihydropyridin-4.4-dicarbonsäurediäthylester (Zwerger, *M.* 24, 740).

Dimolekulares Chloralimid $C_4H_4N_2Cl_6 = CCl_3\cdot CH{<}{}^{NH}_{NH}{>}CH\cdot CCl_3$ (?) s. Syst. No. 3460.

Trimolekulares Chloralimid, cis- und cis-trans-Derivat $C_6H_6N_3Cl_9 = NH{<}{}^{CH(CCl_3)-NH}_{CH(CCl_3)-NH}{>}CH\cdot CCl_3$ s. Syst. No. 3796.

Chloral-acetaldoxim $C_4H_6O_2NCl_3 = CCl_3\cdot CH(OH)\cdot O\cdot N{:}CH\cdot CH_3$. F: 74° (v. Heyden Nachflg. D. R. P. 66877; *Frdl.* III, 994).

Chloralhydroxylamin $C_2H_4O_2NCl_3 = CCl_3\cdot CH(OH)\cdot NH\cdot OH$ oder $CCl_3\cdot CH(OH)\cdot O\cdot NH_2$ (?) (vgl. Beck, Hase, *A.* 355, 56). — *B.* Man verreibt (1 Mol.-Gew.) Chloralhydrat mit (2 Mol.-Gew.) $NH_3O\cdot HCl$ und (1 Mol.-Gew.) pulverisierter Soda, läßt das Ganze einige Stunden im Exsiccator stehen und zieht dann mit Äther aus (Hantzsch, *B.* 25, 702). — Glänzende Schuppen (aus Äther). F: 98° (Han.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Chloroform und Benzol (Han.). — Beim Stehen an der Luft entsteht Trichloracetaldoxim (Han.). Zerfällt beim Eindampfen seiner wäßrigen Lösung in Chloral und salzsaures Hydroxylamin (Han.). Essigsäureanhydrid erzeugt Diacethydroxamsäure $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (Han.).

Trichloracetaldoxim, Chloraloxim $C_2H_2ONCl_3 = CCl_3\cdot CH{:}NOH$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol. Chloralhydrat mit 4 Mol. $NH_3O\cdot HCl$ und etwas Wasser (V. Meyer, *A.* 264, 119). — Prismen. F: 39—40°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Wird von verd. Natronlauge in HCl, HCN und CO_2 zerlegt.

Verbindung von Chloral mit Phosphorwasserstoff $C_4H_5O_2Cl_6P = [CCl_3\cdot CH(OH)]_2PH$. *B.* Durch Eintragen von 8 g PH_4I in die Lösung von 16 g Chloralhydrat in 14 g Äther erhält man bei 117—119° schmelzende Krystalle, die Wasser verlieren und die Verbindung $[CCl_3\cdot CH(OH)]_2PH + {}^1/_2H_2O$ liefern (de Girard, *Bl.* [2] 46, 338). Diese ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol usw. Mit Acetylchlorid entsteht daraus das Diacetylderivat $[CCl_3\cdot CH(O\cdot OC\cdot CH_3)]_2PH + {}^1/_2H_2O$ (de Girard).

2-Brom-äthanal-(1), Bromacetaldehyd $C_2H_3OBr = CH_2Br\cdot CHO$. *B.* Bei der Destillation von Bromacetal mit entwässerter Oxalsäure (E. Fischer, Landsteiner, *B.* 25, 2551). Aus Brom und Diäthyläther in Gegenwart von Wasser unter dem Einfluß des Lichtes; zur Abscheidung des entstandenen Bromaldehyds kondensiert man diesen mit Urethan und zerlegt das Kondensationsprodukt $CH_2Br\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ durch Erhitzen mit $10^0/_0$iger Schwefelsäure (Mauguin, *C. r.* 147, 748). — Bisher nicht in reinem Zustand erhalten. Heftig riechendes Öl. Kp: 80—105° (E. F., L.). — Reduziert Fehlingsche Lösung (E. F., L.). Gibt in wäßriger Lösung mit Barythydrat Glykolaldehyd (E. F., L.). Läßt sich durch Pilotysche Säure (Benzolsulfhydroxamsäure $C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot OH$) in Glykolhydroxamsäure $HO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ überführen (Velardi, *G.* 34 II, 73).

Bromacetaldehyd-dimethylacetal $C_4H_9O_2Br = CH_2Br\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf Acetaldehyddimethylacetal (Willstätter, *B.* 35, 602). Durch Bromieren von Paraldehyd bei —10° bis —5° und Behandeln des Reaktionsproduktes mit absol. Methylalkohol (Freundler, Ledru, *C. r.* 140, 795; *Bl.* [4] 1, 74). — Flüssig. Kp: 145° (W.); Kp_{31}: 53,5—54° (Fr., Le.).

Bromacetaldehyd-diäthylacetal, Bromacetal $C_6H_{13}O_2Br = CH_2Br\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Acetal und Brom (PINNER, *B.* 5, 149). Aus Dibromäther $CH_2Br\cdot CHBr\cdot O\cdot C_2H_5$ und Natriumäthylat (WISLICENUS, *A.* 192, 112). — *Darst.* Aus Acetal und Brom in Gegenwart von Calciumcarbonat (E. FISCHER, LANDSTEINER, *B.* 25, 2551; v. BRAUN, *B.* 35, 3388 Anm. 1; vgl. FREUNDLER, LEDRU, *C. r.* 140, 794; *Bl.* [4] 1, 75). — Man bromiert Paraldehyd bei —10° bis —5°, behandelt die Reaktionsflüssigkeit mit überschüssigem absol. Alkohol und gießt nach 12-stdg. Stehen auf Eis (FREUNDLER, LEDRU, *C. r.* 140, 795; *Bl* [4] 1, 73). — Flüssig. Siedet bei 170° unter teilweiser Zers. (P.). Kp_{27-28}: 80° bis 82°; Kp_{18}: 66—67° (FR., LE.). — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Magnesiumpulver bei 100—110° stürmisch unter Bildung von Äthyl-vinyl-äther $CH_2:CH\cdot O\cdot C_2H_5$ und Äthoxy-acetaldehyd-diäthylacetal $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ (FR., LE.). Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 160—180° entsteht Oxyacetaldehyd-diäthylacetal $HO\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ und mit konzentrierter Natriumäthylatlösung bei 160° Äthoxy-acetaldehyd-diäthylacetal (P.).

α.β-Dibrom-diäthyläther, Dibromäther $C_4H_8OBr_2 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthyl-vinyl-äther und Brom in CS_2 (WISLICENUS, *A.* 192, 111). — Sehr unbeständige Flüssigkeit. Gibt mit Natriumalkoholat Bromacetal $CH_2Br\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$.

Tetrabromdiäthyläther $C_4H_6OBr_4 = (CH_2Br\cdot CHBr)_2O$ (?). *B.* Aus Äthylidenoxychlorid $(CH_3\cdot CHCl)_2O$ und (vier Atomen) Brom bei 100° (KESSEL, *B.* 10, 1671). — Sirup, raucht an der Luft, zersetzt sich allmählich durch Wasser oder beim Destillieren. Mit Wasser wird HBr, aber kein Acetaldehyd gebildet.

1.2-Dibromäthansulfonsäure $C_2H_4O_3Br_2S = CH_2Br\cdot CHBr\cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei 5-stdg. Erhitzen von bromäthylensulfonsaurem Kalium $CH_2:CBr\cdot SO_3K$ mit Bromwasserstoffsäure auf 120° (KOHLER, *Am.* 21, 361). — Geht beim Kochen mit Wasser langsam in $HO\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot SO_3H$ über. Durch Einw. von KOH entstehen $CH_2Br\cdot CHO$ und K_2SO_3. Beim Kochen der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes mit Zinkstaub entsteht Äthylensulfonsäure. — $KC_2H_3O_3Br_2S$. Prismen (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

β-Chlor-α.β-dibrom-diäthyläther $C_4H_7OClBr_2 = CHClBr\cdot CHBr\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthyl-β-chlorvinyl-äther und Brom (GODEFROY, *J.* 1886, 1173). — Gelbes Öl. Siedet nicht unzersetzt bei 170—180°.

2.2-Dichlor-2-brom-äthanal-(1), Dichlor-brom-acetaldehyd $C_2HOCl_2Br = CCl_2Br\cdot CHO$. *B.* Man gibt Brom zu Dichloracetal, das man anfangs auf 50° und schließlich auf 100° erwärmt, und zersetzt das erhaltene Dichlorbromaldehydalkoholat durch konzentrierte Schwefelsäure (JACOBSEN, NEUMEISTER, *B.* 15, 600). — Flüssigkeit von chloralähnlichem, zu Tränen reizendem Geruch. Kp: 126°. Spez. Gew.: 1,9176 bei 15°. — Liefert mit rauchender Schwefelsäure Dibromochloralid (Dichlorbrommilchsäure-dichlorbromäthylidenester) $C_5H_2O_3Cl_4Br_2$. Wandelt sich in Gegenwart von etwas H_2SO_4 in ein amorphes, porzellanartiges Polymeres um, das in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich ist und bei 270° wieder in Dichlorbromaldehyd übergeht. Dichlorbromaldehyd scheidet mit Kalilauge Dichlorbrommethan ab.

Hydrat $CCl_2Br\cdot CHO + H_2O = CCl_2Br\cdot CH(OH)_2$. Blätter (aus Chloroform). F: 51° (J., N.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, weniger in Chloroform.

Dichlor-brom-acetaldehyd-äthylalkoholat $C_4H_7O_2Cl_2Br = CCl_2Br\cdot CH(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dichlorbromacetaldehyd und absol. Alkohol (JACOBSEN, NEUMEISTER, *B.* 15, 600). — Nadeln. F: 43°.

β.β-Dichlor-α.β-dibrom-diäthyläther $C_4H_6OCl_2Br_2 = CCl_2Br\cdot CHBr\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthyl-β.β-dichlor-vinyl-äther und Brom in Chloroform (ODDO, MAMELI, *G.* 33 II, 386). — Flüssig. Kp_{25-30}: 124—129°. Zersetzt sich bei 200°. — Wurde nicht ganz rein erhalten.

2.2-Dibrom-äthanal-(1), Dibrom-acetaldehyd $C_2H_2OBr_2 = CHBr_2\cdot CHO$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf Acetaldehyd (HAGEMANN, *B.* 3, 758; vgl. PINNER, *A.* 179, 67). Beim Kochen von 250 g absolutem Diäthyläther mit 15 g Schwefel und 620 g Brom (GENVRESSE, *Bl.* [3] 11, 889). Das Monohydrat entsteht bei der Einw. von 3—4%iger unterbromiger Säure auf Acetylen unter Kühlung (WITTORF, *C.* 1900 II, 29). — *Darst.* Man mischt Paraldehyd mit etwas mehr als dem doppelten Gewicht Essigäther und läßt (2 Mol.-Gew.) Brom zutröpfeln; das zwischen 120—150° siedende Rohprodukt wird mit 3—4 Vol. Schwefelsäure geschüttelt und dann fraktioniert (PINNER, *A.* 179, 67). — Schweres Öl. Kp: 142° (P.). In Wasser und Alkohol äußerst löslich (P.). — Geht mit der Zeit in eine feste, krystallisierte, in Wasser unlösliche polymere Modifikation über (P.). Alkalien zerlegen den Dibromaldehyd leicht (P.). Gibt mit Wasser ein Hydrat (P.). Liefert mit salzsaurem Hydroxylamin Glyoxim (W.). Einw. von Methylmagnesiumjodid: FREUNDLER, *C. r.* 144, 272. — Das Monohydrat bildet Krystalle vom Schmelzpunkt 58—60° und

geht beim Destillieren in ein krystallinisches Dihydrat und den wasserfreien Dibromacetaldehyd über (W.).

2-Chlor-2.2-dibrom-äthanal-(1), Chlor-dibrom-acetaldehyd $C_2HOClBr_2 = CClBr_2 \cdot CHO$. *B.* Man behandelt Chloracetal mit Brom erst in der Kälte und dann bei 100° und destilliert das erhaltene Chlordibromaldehydalkoholat, das hierbei in Äthylalkohol und Chlordibromaldehyd gespalten wird (JACOBSEN, NEUMEISTER, *B.* 15, 600). — Flüssig. Kp: 148—149°. Spez. Gew.: 2,2793 bei 15°. — Wird durch H_2SO_4 nicht polymerisiert. Gibt mit Kalilauge Chlordibrommethan.

Hydrat $C_2H_3O_2ClBr_2 = CClBr_2 \cdot CH(OH)_2$. Prismen. F: 51—52° (J., N.).

Äthylalkoholat $C_4H_7O_2ClBr_2 = CClBr_2 \cdot CH(OH)(O \cdot C_2H_5)$. Nadeln. F: 46° (JACOBSEN, NEUMEISTER, *B.* 15, 601).

2.2.2-Tribrom-äthanal-(1), Tribromacetaldehyd, Bromal $C_2HOBr_3 = CBr_3 \cdot CHO$. *B.* Aus Äthylalkohol und Brom (LÖWIG, *A.* 3, 288). Beim Bromieren einer Lösung von Paraldehyd in Essigäther (PINNER, *A.* 179, 68). — *Darst.* Bromdampf wird durch absoluten Alkohol geleitet und der bei 165—180° siedende Anteil des Produktes durch Wasser in Bromalhydrat übergeführt (SCHÄFFER, *B.* 4, 366). — Flüssig. Kp: 61,6° bei 9,36 mm, 72,6° bei 19,22 mm, 78,0° bei 25,84 mm, 84,8° bei 34,44 mm, 98° bei 57 mm, 113,6° bei 113,96 mm, 174,0° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck*, S. 96). Spez. Gew.: 3,34 (LÖWIG). — Verbindet sich mit Wasser zu einem Hydrat (s. u.) (LÖWIG, *A.* 3, 308). Bei der Einw. von Aluminiumäthylat als Kondensationsmittel entsteht Tribromessigsäuretribromäthylester als Hauptprodukt (TISCHTSCHENKO, GRIGORJEW, *C.* 1906 II, 1554). Einw. von NH_3: SCHIFF, TASSINARI, *B.* 10, 1786. Wird durch Alkalien in Ameisensäure und Bromoform zerlegt (LÖWIG, *A.* 3, 296, 306). Bei der Einw. von Formaldehyd und konz. Schwefelsäure auf Bromalhydrat entstehen Bis-tribrommethyl-tetroxan (Syst. No. 3006) und Bis-tribrommethyl-trioxin (Syst. No. 2952) (PINNER, *B.* 33, 1432). Bromal liefert mit Diazoessigester γ-Tribromacetessigester (SCHLOTTERBECK, *B.* 42, 2571). — Bromalhydrat wird im Harn als Urobromalsäure ausgeschieden (MARALDI, *C.* 1903 I, 781). Nachweis und Bestimmung von Bromal in Vergiftungsfällen: VITALI, *C.* 1901 I, 1067. — Bromalmonohydrobromid $C_2H_2OBr_4 = CBr_3 \cdot CHO + HBr$. Weißes Krystallpulver (VORLÄNDER, *A.* 341, 22).

Bromalhydrat $C_2H_3O_2Br_3 = CBr_3 \cdot CH(OH)_2$. *B.* Aus Bromal und Wasser, auch schon aus Bromal durch Wasseranziehung an der Luft (LÖWIG, *A.* 3, 308). — Krystalle. Besitzt im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet die Zusammensetzung $CBr_3 \cdot CH(OH)_2$ und schmilzt bei 53,5° (SCHÄFFER, *B.* 4, 367; POPE, *Soc.* 75, 461). Krystallisiert aus Wasser in monosymmetrischen Krystallen von der Zusammensetzung $CBr_3 \cdot CH(OH)_2 + H_2O$ (POPE, *Soc.* 75, 460). Schmelzwärme des Bromalhydrates: BRUNNER, *B.* 27, 2106; vgl. POPE, *Soc.* 75, 460, 462. Bromalhydrat zerfällt beim Destillieren in Bromal und Wasser (SCHÄFFER).

Bromal-äthylalkoholat $C_4H_7O_2Br_3 = CBr_3 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot C_2H_5$. Dicke Nadeln. F: 44° (SCHÄFFER, *B.* 4, 367). In Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol. Zerfällt bei der Destillation in Bromal und Alkohol.

Dibromal-glykol, Bromal-äthylenglykolat $C_6H_6O_4Br_6 = CBr_3 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH(OH) \cdot CBr_3$. *B.* Durch Mischen von Bromal (2 Mol.-Gew.) mit Glykol (1 Mol.-Gew.) bei gewöhnlicher Temperatur (GABUTTI, *C.* 1902 I, 710). — Öl von unangenehmem, stechendem Geruch. Kp: 145—150°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Färbt sich am Licht gelb.

Oktabromdiäthyläther $C_4H_2OBr_8 = (CBr_3 \cdot CHBr)_2O$ (?). *B.* Beim allmählichen Erhitzen von Äthylidenoxychlorid mit (8 Mol.-Gew.) Brom auf 100—210°, neben anderen Produkten (KESSEL, *B.* 10, 1667). — Dicke Flüssigkeit. Siedet unter 450—470 mm unzersetzt bei 132—135°. Unlöslich in Wasser. Zersetzt sich allmählich damit.

Bromal-schweflige Säure $C_2H_3O_4Br_3S = CBr_3 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot SO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Bromal durch eine konz. Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium (SCHÄFFER, *B.* 4, 367). — Natriumsalz $NaC_2H_2O_4Br_3S$. Blätter (aus Wasser).

2-Jod-äthanal-(1), Jodacetaldehyd $C_2H_3OI = CH_2I \cdot CHO$. *B.* Beim Kochen von Chloracetaldehyd mit Jodkaliumlösung (GLINSKY, *Z.* 1868, 618). Aus 30 ccm Acetaldehyd in 60 ccm Wasser mit 50 g Jod und 20 g Jodsäure (CHAUTARD, *A. ch.* [6] 16, 147). — Bleibt bei —20° flüssig (C.). Spez. Gew.: 2,14 bei 20° (C.). Die Dämpfe reizen heftig die Augen (C.). Schwer löslich in Wasser (C.). Mischt sich mit Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und CS_2 (C.). — Zersetzt sich bei 80° unter gewöhnlichem Druck und läßt sich auch unter 20 mm Druck nicht unzersetzt destillieren (C.). Bei der Einw. von Kalilauge entsteht Jodoform (C.). Gibt mit Silberacetat Essigester (C.). Liefert mit Silbercyanid $NC \cdot CH_2 \cdot CHO$ (C.).

Jodacetaldehyd-diäthylacetal, Jodacetal $C_6H_{13}O_2I = CH_2I \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man trägt im Laufe einer Woche in Acetal (36 g) und feingepulverte Jodsäure (8 g) Jod (20 g) ein und hält die Temperatur des Gemisches auf 10—15° (HESSE, *B.* 30, 1442; LOSANITSCH, *B.* 42, 4046). — Wasserhelle Flüssigkeit. Kp_{10}: 100°; Kp_{30}: 115°; Kp_{60}: 132°; D^{15}: 1,4944 (H.). Kp_{10}: ca. 78°; Kp_{12}: 82°; $Kp_{14,5}$: 84° (L.). — Gibt beim Erwärmen mit $AgNO_2$ Nitroacetaldehyd-diäthylacetal (L.).

Jodacetaldoxim $C_2H_4ONI = CH_2I \cdot CH:NOH$. *B.* Durch Einw. von NaI auf Chloracetaldoxim in absol. Methylalkohol (MEISTER, *B.* 40, 3442). — Sehr zersetzlich. Reagiert in unverdünntem Zustande mit $AgNO_3$ sehr stürmisch, in äther. Lösung nach dem Vermischen des $AgNO_3$ mit Quarzsand unter Bildung eines sehr zersetzlichen Silbersalzes (Silbermethazonat ?).

Nitroacetaldehyd-diäthylacetal $C_6H_{13}O_4N = O_2N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erwärmen von Jodacetal mit Silbernitrit auf dem Wasserbade (LOSANITSCH, *B.* 42, 4047). — Schwach riechendes Öl. Kp_{14}: 89—91°. Schwerer als Wasser. Mischt sich mit den gebräuchlichen organischen Mitteln; schwer löslich in Wasser. Die wäßrige Lösung reagiert stark sauer und schmeckt brennend. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Aminoacetaldehyd-diäthylacetal. Löst sich in rauchender Chlorwasserstoffsäure; diese Lösung erwärmt sich nach einigem Stehen und reduziert dann in der Wärme FEHLINGsche Lösung infolge Bildung von Glyoxal. Durch Einw. von Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung entsteht Glyoxalphenylosazon. Zeigt die V. MEYERsche Nitrolsäurereaktion deutlich, aber schwach.

Nitroacetaldoxim, Methazonsäure $C_2H_4O_3N_2 = O_2N \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot OH$ bezw. $HO \cdot ON:CH \cdot CH:N \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. MEISTER, *B.* 40, 3435. *B.* Beim Erwärmen von Nitromethan mit alkoholischem Natron (LECCO, *B.* 9, 705). Aus Nitromethan durch gesättigtes wäßriges Ammoniak bei einer 10° nicht übersteigenden Temperatur (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* 77, 1263). Aus Nitroacetamid bei allmählicher Einw. von 8 Mol.-Gew. $^1/_2$n-Kalilauge bei 100° (RATZ, *M.* 25, 719). — *Darst.* Man tropft zu einer 45—50° warmen Lösung von 20 g Ätznatron in 40 ccm Wasser innerhalb 15 Minuten 20 g Nitromethan, wobei die Temperatur nicht über 50° steigen darf, erwärmt zum Schluß einige Minuten auf 55°, läßt nach Zugabe des Nitromethans die Lösung solange stehen, bis sie von selbst zu erkalten beginnt, kühlt dann auf 10° ab und neutralisiert mit 45 ccm Salzsäure (D: 1,17) (STEINKOPF, *B.* 42, 2031; vgl. dazu: MEISTER, *B.* 40, 3441; ST., BOHRMANN, *B.* 41, 1047). — Platten (aus Äther); Prismen (aus Benzol); Tafeln (aus Chloroform). F: 79° bis 80° (SCHULTZE, *B.* 29, 2288). Schmilzt je nach der Art des Erhitzens zwischen 60° und 70° unter Zers. (D., G., *Soc.* 77, 1264). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton, warmem Benzol und Chloroform (D., G.). Die wäßrige Lösung reagiert stark sauer (M.). — Zersetzt sich beim Stehen unter Rotfärbung und Verharzung (L.; D., G.). Färbt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt dunkel, entwickelt gegen 100° Gas unter gleichzeitiger Abspaltung von Wasser und explodiert plötzlich gegen 110° (D., G.). Reduktionsmittel liefern Ammoniak und Ameisensäure (D., G.). Gibt in absol. ätherischer Lösung bei Gegenwart von Thionylchlorid (als wasserentziehendem Mittel) Nitroacetonitril (St., B., *B.* 41, 1048). Gibt beim Kochen mit 50°/$_0$iger Kalilauge nitroessigsaures Kalium (St., *B.* 42, 2030). Zerfällt beim Erhitzen mit Barytwasser im Rohr auf 100° unter Bildung von Kohlensäure, Blausäure, Ammoniak und Salpetersäure (D., G., *Soc.* 77, 1265; M., *B.* 40, 3437). Beim Kochen mit wäßriger Salzsäure wird Methazonsäure unter Bildung von Kohlensäure, Hydroxylamin, Blausäure und Ameisensäure gespalten (D., G., *Soc.* 77, 1264; M., *B.* 40, 3438). Gibt mit salzsaurem Anilin in Wasser Hydroxylamin und Nitroäthyliden-anilin $O_2N \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot C_6H_5$ neben anderen Produkten; analog reagieren substituierte Aniline (M., *B.* 40, 3447). Mit Phenylhydrazin entsteht in salzsaurer Lösung Nitroacetaldehyd-phenylhydrazon $O_2N \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$ (M., *B.* 40, 3443). Liefert mit Diazobenzol Benzolazo-methazonsäure (s. Syst. No. 2048) (KIMICH, *B.* 10, 141). Zeigt die V. MEYERsche Nitrolsäurereaktion und mit Eisenchlorid die KONOWALOWsche Reaktion (M.). — $NH_4 \cdot C_2H_3O_3N_2$. Krystalle. Löslich in Methylalkohol, weniger in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Chloroform (D., G., *Soc.* 77, 1263). — $KC_2H_3O_3N_2$. Nadeln. Verpufft heftig beim Erhitzen (SCHULTZE, *B.* 29, 2289). — $AgC_2H_3O_3N_2$. Gelber Niederschlag. Schwärzt sich in der Kälte langsam, beim Erhitzen sofort und verpufft bei trocknem Erhitzen (M.). Explodiert gegen 100° (D., G.).

Triazoacetaldehyd, Azidoacetaldehyd $C_2H_3ON_3 = CH_2N_3 \cdot CHO$. *B.* Aus 20 g Chloracetaldehydhydrat und 15 g Natriumazid in 60 ccm Wasser bei 60° (FORSTER, FIERZ, *Soc.* 93, 1870). — Sehr wenig beständiges Öl, nicht in reinem Zustande erhalten. Wäßrige Kalilauge entwickelt stürmisch NH_3 und N_2 unter gleichzeitiger Abspaltung von N_3H.

Thioacetaldehyd und Derivate.

Monomolekularer Thioacetaldehyd $C_2H_4S = CH_3 \cdot CHS$. Über seine Bildung beim Kochen von rhodanwasserstoffsaurem Thialdin mit Wasser vgl. MARCKWALD, *B.* 19, 1830. — Ist bisher nicht rein erhalten (vgl. BAUMANN, FROMM, *B.* 24, 1460).

Verbindung $C_4H_8OS = C_2H_4S + C_2H_4O = CH_3 \cdot CH{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{S}{>}CH \cdot CH_3$ (?) s. Syst. No. 2668.

Trimolekulare Thioacetaldehyde $CH_3 \cdot CH{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{S—CH(CH_3)}{S—CH(CH_3)}{>}S$ s. Syst. No. 2952.

β.β-Dichlor-α-äthoxy-diäthylsulfid, Dichlormonothioacetal $C_6H_{12}OCl_2S = CHCl_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von α.β.β-Trichlordiäthyläther und Äthylmercaptan im Wasserbade (ODDO, MAMELI, *R. A. L.* [5] 14 II, 593; *G.* 36 I, 488). — Gelbrote Flüssigkeit. Kp_{20-30}: 110—125°.

β.β.β-Trichlor-α-oxy-diäthylsulfid, Chloral-äthylmercaptan $C_4H_7OCl_3S = CCl_3 \cdot CH(OH)(S \cdot C_2H_5)$. Krystalle (MARTIUS, MENDELSSOHN-BARTHOLDY, *B.* 3, 445).

Dichloral-äthylendithioglykol $C_6H_8O_2Cl_6S_2 = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$. *B.* Aus Chloral und Dithioglykol (FASBENDER, *B.* 21, 1476). — Blättchen (aus Äther). F: 116°.

Verbindung $C_4H_7O_2Cl_3S = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot S \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von 1 Tl. Chloralhydrat in 3—4 Tln. Wasser mit einer zur vollständigen Umsetzung ungenügenden Menge Kaliumhydrosulfidlösung, unter Ausscheidung von Schwefel (MICHAEL, *B.* 9, 1267). — Krystalle (aus Alkohol). F: 96—97°. Leicht löslich in Alkohol. Löst sich in Wasser unter Zersetzung.

Bis-[β.β.β-trichlor-α-oxy-äthyl]-sulfid $C_4H_4O_2Cl_6S = [CCl_3 \cdot CH(OH)]_2S$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in eine ätherische Lösung von wasserfreiem Chloral (HAGEMANN, *B.* 5, 154) oder in eine wäßrige Lösung von Chloralhydrat (WYSS, *B.* 7, 211). — Monoklin prismatisch (vgl. GROTH, Chemische Krystallographie, Bd. III [Leipzig 1910], S. 769). Riecht mercaptanartig. Schmilzt gegen 123° (PATERNÒ, OGLIALORO, *B.* 7, 80), bei 127° bis 128° unter Zers. (W.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff (W.). Löst sich in Wasser unter Zers. (W.). — Zerfällt beim Destillieren in Chloral und Schwefelwasserstoff (P., O.). PCl_5 erzeugt C_2HCl_5 (P., O.). Gibt mit Acetylchlorid $[CCl_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3)]_2S$ (W.).

α.α-Bis-methylsulfon-äthan $C_4H_{10}O_4S_2 = CH_3 \cdot CH(SO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Oxydation von $CH_3 \cdot CH(S \cdot CH_3)_2$ (dargestellt aus Acetaldehyd und $CH_3 \cdot SH$) durch $KMnO_4$ (BAUMANN, KAST, *H.* 14, 56). — Krystalle. F: 122°. Löslich in 140 Tln. kalten Wassers.

Acetaldehyd-diäthylmercaptal, Dithioacetal $C_6H_{14}S_2 = CH_3 \cdot CH(S \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in ein Gemenge aus 1 Mol. Acetaldehyd und 2 Mol. Äthylmercaptan (BAUMANN, *B.* 18, 885). Entsteht leichter aus Acetaldehyd, Äthylmercaptan und $ZnCl_2$ (FROMM, *A.* 253, 139). — Unangenehm riechendes Öl. Siedet unter geringer Zersetzung bei 185—187° (FR.). — Wird von $KMnO_4$ in das Sulfon $CH_3 \cdot CH(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$ und Äthansulfonsäure übergeführt (FR.). Sehr beständig gegen Säuren und Alkalien (B.).

α.α-Bis-äthylsulfon-äthan $C_6H_{14}O_4S_2 = CH_3 \cdot CH(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln von Acetaldehyd-diäthylmercaptal mit angesäuerter $KMnO_4$-Lösung (FROMM, *A.* 253, 140). Aus $CH_3 \cdot C(S \cdot C_2H_5)_2 \cdot CO_2H$ (dargestellt aus Brenztraubensäure, Äthylmercaptan und HCl) mit $KMnO_4$-Lösung (ESCALES, BAUMANN, *B.* 19, 2814). Durch Kochen von $CH_3 \cdot C(SO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ mit Natronlauge (POSNER, *B.* 32, 2804). — Tafeln und Blättchen (aus Wasser). F: 75° (FR.). Siedet gegen 320° unter Zers. (FR.). Ziemlicht leicht löslich in heißem Wasser, Äther und Alkohol, schwerer in CS_2, schwer in Ligroin (FR.). Beständig gegen Alkalien und Säuren (E., B.).

α-Chlor-α.α-bis-äthylsulfon-äthan $C_6H_{13}O_4ClS_2 = CH_3 \cdot CCl(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$ s. bei Dithioessigsäure, Syst. No. 161.

α.α-Bis-isoamylsulfon-äthan $C_{12}H_{26}O_4S_2 = CH_3 \cdot CH[SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Man leitet HCl in ein Gemisch von Acetaldehyd und Isoamylmercaptan und oxydiert das erhaltene Mercaptal mit $KMnO_4$ (POSNER, *B.* 36, 298). — Weißes Pulver (aus verdünntem Alkohol). F: 130°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

Thialdin $C_6H_{13}NS_2 = HN{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3) \cdot S}{CH(CH_3) \cdot S}{>}CH \cdot CH_3$ s. Syst. No. 4397.

3. Oxo-Verbindungen C_3H_6O.

1. ***Propanal, α-Oxo-propan, Propionaldehyd*** $C_3H_6O = CH_3\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Durch Überleiten von Propylalkohol-Dampf über fein verteiltes, reduziertes Kupfer bei 230° bis 240° (bei höheren Temperaturen wird der gebildete Propionaldehyd in Kohlenoxyd und Äthan zersetzt) (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **136**, 923; *A. ch.* [8] **4**, 462); auch bei Anwendung von Nickel, Kobalt oder Platinschwarz (S., S., *C. r.* **136**, 923; *A. ch.* [8] **4**, 470, 473), sowie von Bäckerkohle (braise de boulanger), die zuvor bei Rotglut ausgeglüht worden ist (LEMOINE, *C. r.* **146**, 1363; *Bl.* [4] **3**, 938), wird Propionaldehyd gebildet, der aber sogleich zum großen Teil der Zersetzung in Kohlenoxyd und Äthan unterliegt. Beim Leiten eines Gemisches von Propylalkohol-Dampf und Luft über eine glühende Platinspirale (TRILLAT, *Bl.* [3] **29**, 38) oder über ein erhitztes Kupferdrahtnetz (ORLOW, *C.* **1908** II, 581). Durch Oxydation von Propylalkohol mit Dichromat und Schwefelsäure (CHANCEL, *A.* **151**, 301; PRZYBYTEK, Ж. **8**, 335; LIEBEN, ZEISEL, *M.* **4**, 14; MARCHIONNESCHI, *G.* **37** II, 201). Beim Leiten von Propylenglykol durch eine auf 500° erhitzte Röhre (NEF, *A.* **335**, 203). Beim Überleiten von Propylenoxyd über auf 250—260° erhitztes Al_2O_3, neben etwas Aceton (IPATJEW, LEONTOWITSCH, *B.* **36**, 2017). Beim Erhitzen von Chlorisopropylalkohol $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl$ mit Wasser auf 140—160°, neben Aceton (KRASSUSKI, *C.* **1902** II, 19). Beim Erhitzen von 1 Vol. Propylenchlorid mit 20 Vol. H_2O auf 220°, neben Aceton (LINNEMANN, *A.* **161**, 64). Durch Hydrierung von Acrolein in Gegenwart von Nickel oberhalb 160° (SABATIER, SENDERENS, *A. ch.* [8] **4**, 398; SABATIER, MAILHE, *A. ch.* [8] **16**, 72). In geringer Menge durch Überleiten von Propionsäure über Zinkstaub bei 250—300°, neben Diäthylketon (MAILHE, *Ch. Z.* **33**, 242; *Bl.* [4] **5**, 619). Durch Destillation von propionsaurem mit ameisensaurem Calcium (vgl. LINNEMANN, *A.* **161**, 21). Aus Magnesiumäthyljodid durch Einw. auf mehr als die äquivalente Menge Ameisensäureamylester (BAYER & Co., D. R. P. 157573; *C.* **1905** I, 309). Aus dem Amid der α-Brombuttersäure beim Kochen mit wäßr. oder alkoh. Kalilauge, neben HCN und HBr (MOSSLER, *M.* **29**, 73). Beim Erwärmen von Citradibrombrenzweinsäure (FRIEDRICH, *A.* **203**, 355; FITTIG, KRUSEMARK, *A.* **206**, 4) oder Mesadibrombrenzweinsäure (FITTIG, KRUSEMARK) mit Alkalien. Bei der Destillation von Rohrzucker mit Kalk, neben anderen Produkten (E. FISCHER, LAYCOCK, *B.* **22**, 105).

Erstickend riechende Flüssigkeit. F: —81° (WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 220). Kp_{740}: 49,5° (ROSSI, *A.* **159**, 80); Kp_{739}: 48,1—49,1° (LINNEMANN, *A.* **161**, 22). D^0: 0,8432 (PŘIBRAM, HANDL, *M.* **2**, 674); D^0: 0,832; $D^{9,7}$: 0,8192; $D^{33,6}$: 0,7898 (PIERRE, PUCHOT, *A.* **155**, 363; **163**, 273); D^{15}_{15}: 0,80648; D^{25}_{25}: 0,79664 (PERKIN, *Soc.* **45**, 476); D^{17}: 0,804 (ROSSI); D^{20}_4: 0,8066 (BRÜHL, *A.* **200**, 175); D^{21}: 0,8074 (LINNEMANN, *A.* **161**, 23); $D^0_{4\,(vac)}$: 0,8379; $D^{25}_{4\,(vac)}$: 0,8051 (WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 220). Löslich in 5 Vol. Wasser bei 20° (LINNEMANN). Ionisierungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* **54**, 147. n^{20}_α: 1,36157; n^{20}: 1,36356; n^{20}_γ: 1,37203 (BRÜHL). Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 393. Viscosität: PŘIBRAM, HANDL, *M.* **2**, 674; WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 220. Molekulare Verbrennungswärme für flüssigen Propionaldehyd bei konstantem Volum: 433,8 Cal., bei konstantem Druck: 434,35 Cal. (BERTHELOT, DELÉPINE, *C. r.* **130**, 1048), für Propionaldehyd-Dampf bei konstantem Druck: 440,72 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 343). Molekulare magnetische Empfindlichkeit: PASCAL, *Bl.* [4] **5**, 1113. Dielektrizitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 308. Elektrisches Leitvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* **46**, 134. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 324; **9**, 133.

Propionaldehyd läßt sich in ähnlicher Weise wie Acetaldehyd polymerisieren und kondensieren. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in durch Kältemischung abgekühlten Propionaldehyd entstehen Metapropionaldehyd $(C_3H_6O)_x$ (s. u.) und Parapropionaldehyd $C_9H_{18}O_3$ (s. Syst. No. 2952) (ORNDORFF, *Am.* **12**, 353; vgl. HANTZSCH, ÖCHSLIN, *B.* **40**, 4341). Parapropionaldehyd wurde auch erhalten, als Propionaldehyd mit Chloressigester und Zink behandelt und das Reaktionsprodukt mit Wasser zersetzt wurde (REFORMATSKI, Ж. **22**, 197). Konz. Pottaschelösung führt Propionaldehyd in Propionaldol $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$ über (THALBERG, *M.* **19**, 154). Durch Stehenlassen mit verd. Natronlauge (HOPPE, *M.* **9**, 637) oder durch Erhitzen mit Natriumacetatlösung (LIEBEN, ZEISEL, *M.* **4**, 16) wird Methyläthylacrolein $CH_3\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot CHO$ gebildet. — Propionaldehyd zerfällt beim Überleiten über fein verteiltes Nickel oberhalb 200° in Kohlenoxyd und Äthan, beim Überleiten über Platinschwamm zwischen 225° und 275° entstehen Kohlenoxyd, Äthan und Butan (SABATIER, SENDERENS, *A. ch.* [8] **4**, 474). — Zersetzung durch elektrische Schwingungen: VON HEMPTINNE, *Ph. Ch.* **25**, 292. Einw. der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 674. — Propionaldehyd liefert bei der elektrolytischen Oxydation in verd. Schwefelsäure Propionsäure, CO, CO_2 und Äthan (LAW, *Soc.* **87**, 202). Über freiwillige Oxydation des Propionaldehyds vgl. JORISSEN, *Ph. Ch.* **22**, 59. — Beim Leiten von Propionaldehyd über reduziertes Nickel in Gegenwart von Wasserstoff bei 102—145° entsteht in glatter Reaktion Propylalkohol (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **137**, 302). Bei der Einw. von Magnesium-

amalgam wird ein Gemisch von 2-Methyl-pentandiol-(1.3) mit dessen Propionsäureester gebildet (KLING, ROY, *C. r.* **144**, 1112; *Bl.* [4] 1, 698). — Einw. von H_2S auf wäßrige, mit etwas HCl versetzte Propionaldehydlösung: ALEXEJEW, *B.* **10**, 1739. Beim Schütteln von Propionaldehyd mit konz. $NaHSO_3$-Lösung scheidet sich die Verbindung $NaC_3H_7O_4S + H_2O$ aus (CHANCEL, *A.* **151**, 302). Aus seiner Lösung in Natriumdisulfit kann Propionaldehyd nur durch Soda unverändert wieder abgeschieden werden (LINNEMANN, *A.* **161**, 23). — Mit NH_3 entsteht unter 0° Propionaldehydammoniak (s. u.), bei gewöhnlicher Temperatur ein Öl, das unter der Einw. von CO_2 die Verbindung $C_{15}H_{29}N_3$ (s. S. 631) liefert, beim Erhitzen im Rohr auf 230° 3.5-Dimethyl-2-äthyl-pyridin (vgl. DÜRKOPF, GÖLTSCH, *B.* **23**, 688, 1111) und ein Picolin (?) (WAAGE, *M.* **4**, 709); 3.5-Dimethyl-2-äthyl-pyridin entsteht auch aus Propionaldehyd und konz. Salmiaklösung bei höherer Temperatur (PLÖCHL, *B.* **20**, 722). — Bei der Einw. von Aluminiumpropylat auf Propionaldehyd erhält man als Hauptprodukt Propionsäurepropylester, daneben Parapropionaldehyd und die Ester $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ und $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot O \cdot C_3H_7$ (TISCHTSCHENKO, *C.* **1906** II, 1552). Bei der Kondensation mit Formaldehyd in Gegenwart von Pottasche entsteht 2-Methyl-2-methylol-propanol-(3)-al-(1), in Gegenwart von alkoh. Kali werden 2-Methyl-2-methylol-propandiol-(1.3), 2-Methyl-2-methylol-pentandiol-(1.3) und Ameisensäure gebildet (KOCH, ZERNER, *M.* **22**, 443, 455), in Gegenwart von Ätzkalk entsteht 2-Methyl-2-methylol-propandiol-(1.3) (HOSAEUS, *A.* **276**, 76).

Nachweis von Propionaldehyd. Propionaldehyd gibt mit Nitroprussidnatrium und Piperidin eine blaue, bezw. in verdünnten Lösungen zunächst eine grüne Färbung (Reaktionsgrenze 1:1000) (LEWIN, *B.* **32**, 3389). Man erwärmt gelinde Propionaldehyd (einige Tropfen) mit der doppelten Menge Phenylhydrazin, wäscht zur Entfernung des überschüssigen Phenylhydrazins das ölige Produkt mit stark verdünnter Essigsäure, filtriert durch ein nasses Filter und erhitzt das zurückbleibende Öl mit der gleichen Menge $ZnCl_2$ auf 180°; es entwickelt sich der Geruch nach Skatol (E. FISCHER, *B.* **22**, 104).

Metapropionaldehyd $(C_3H_6O)_x$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in auf —20° abgekühlten Propionaldehyd (ORNDORFF, *Am.* **12**, 353; O., BALCOM, *Am.* **16**, 647; vgl. HANTZSCH, OCHSLIN, *B.* **40**, 4341). — Krystalle. F: 180°. Sublimiert von 165° an in Nadeln (O.). Unlöslich in Wasser, wenig in Alkohol (O.). — Geht bei der Destillation mit wenig Salzsäure oder Schwefelsäure in Propionaldehyd über (O., B.).

Parapropionaldehyd $C_9H_{18}O_3 = C_2H_5 \cdot CH{<}\begin{matrix} O—CH(C_2H_5) \\ O—CH(C_2H_5) \end{matrix}{>}O$ s. Syst. No. 2952.

Propionaldehyd-dimethylacetal, Propylidendimethyläther $C_5H_{12}O_2 = C_2H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Propionaldehyd mit Methylalkohol und etwas Eisessig (NEWBURY, BARNUM, *Am.* **12**, 520). — Flüssig. Kp: 86—88°. D°: 0,8657.

Propionaldehyd-diäthylacetal, Propylidendiäthyläther $C_7H_{16}O_2 = C_2H_5 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Stehenlassen von Propionaldehyd mit 1%iger alkoholischer Salzsäure (E. FISCHER, GIEBE, *B.* **30**, 3054). — Flüssig. Kp: 122,8° bei 744 mm; D°: 0,8825 (NEWBURY, BARNUM, *Am.* **12**, 520).

Propionaldehyd-dipropylacetal, Propylidendipropyläther $C_9H_{20}O_2 = C_2H_5 \cdot CH(O \cdot C_3H_7)_2$. *B.* Man erhitzt ein Gemisch aus 150 g Propionaldehyd, 300 g Propylalkohol und 75 g Essigsäure im Rohr 20 Stunden lang auf 100°, destilliert vom Rohprodukt alles unter 110° Siedende ab, kocht den Rückstand mit Kalilauge und fraktioniert (SCHUDEL, *M.* **5**, 247). — Flüssig. Kp_{747}: 165,6° (korr.). D°: 0,8495.

Propionaldehydschweflige Säure $C_3H_8O_4S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot SO_2H$. — $Na \cdot C_3H_7O_4S + H_2O$. *B.* Aus Propionaldehyd und Natriumdisulfit (CHANCEL, *A.* **151**, 302). Krystalle. Sehr wenig löslich in Alkohol. Zersetzt sich schon unterhalb 100°.

Propan-disulfonsäure-(1.1), C-Äthyl-methionsäure $C_3H_8O_6S_2 = C_2H_5 \cdot CH(SO_3H)_2$. *B.* Man läßt Kalium und Äthyljodid auf Methionsäurediäthylanilid in Benzol einwirken und spaltet das entstandene C-Äthyl-methionsäure-diäthylanilid mit Salzsäure bei 180° bis 200° (SCHRÖTER, HERZBERG, *B.* **38**, 3393). — $BaC_3H_6O_6S_2 + 3H_2O$. Schuppen.

Propionaldehydammoniak $C_3H_9ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot NH_2$ (?). *B.* Man leitet trocknes Ammoniakgas in eine im Kältegemisch befindliche Lösung von Propionaldehyd in Ligroin (WAAGE, *M.* **4**, 709). — Flockiger Niederschlag. In Ligroin schwerer löslich als in Alkohol oder Äther. — Zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung eines Öls, aus welchem bei der Einw. von CO_2 die Verbindung $C_{15}H_{29}N_3$ (s. u.) entsteht, während durch Erhitzen auf 230° 3.5-Dimethyl-2-äthyl-pyridin (vgl. DÜRKOPF, GÖLTSCH, *B.* **23**, 688, 1111) und ein Picolin (?) gebildet werden (W.).

Verbindung $C_{15}H_{28}N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot CH(CH_2\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot CH_3)\cdot N:CH\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_2\cdot CH_3$ (?). *B.* Bei der Einw. von CO_2 auf das ölige Zersetzungsprodukt des Propionaldehydammoniaks (WAAGE, *M.* 4, 712). — Trikline (v. LANG, *M.* 4, 713) Krystalle (aus Äther). F: 74°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, $CHCl_3$, CS_2, Benzol, sehr leicht löslich in Äther. — Sehr leicht zersetzlich. Mineralsäuren wirken heftig ein und spalten Propionaldehyd ab. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entstehen Propionaldehyd, Methyläthylacrolein, NH_3 und 3.5-Dimethyl-2-äthyl-pyridin (W., vgl. D., G.). Letzteres entsteht auch beim Erhitzen der Verbindung $C_{15}H_{28}N_2$ auf 230°.

Propanoxim-(1), Propionaldoxim $C_3H_7ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Beim Hinzufügen von 1 Mol.-Gew. Propionaldehyd zu einer gekühlten Lösung von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und $^1/_2$ Mol.-Gew. Natriumcarbonat (DUNSTAN, DYMOND, *Soc.* 65, 221). — Das durch fraktionierte Destillation gereinigte Reaktionsprodukt (Kp: 131—131,5° korr.) erstarrt bei —20° teilweise zu einer Masse feiner Nadeln. Werden diese vom flüssig gebliebenen Anteil durch Absaugen befreit, so zeigen sie den Schmelzpunkt +21,5°. Hält man die so erhaltene Substanz längere Zeit geschmolzen, so erfolgt erst beim Abkühlen auf —11° wieder Erstarrung, und zwar auch nur teilweise (DUNSTAN, DYMOND, *Soc.* 65, 222). Nach BOURGEOIS, DAMBMANN (*B.* 26, 2860) zeigt das feste Propionaldoxim bei raschem Erhitzen den Schmelzpunkt 40°. — Kp: 130—132° (PETRACZEK, *B.* 15, 2784); Kp: 131—131,5° (korr.) (DUN., DY.); Kp: 135°; Kp_{100}: 77° (BOURGEOIS, DAMBMANN, *B.* 26, 2860). $D^{14,25}$: 0,9291 (DUTOIT, FATH, *C.* 1904 I, 256); D^{20}_{20}: 0,9372 (DUN., DY.); $D^{20}_{4\,vac}$: 0,9298 (EIJKMAN, *R.* 12, 180); $D^{20}_{4\,vac}$: 0,9258 (TRAPESONZJANZ, *B.* 26, 1432). n_α^{16}: 1,43099; n_β^{16}: 1,44067 (EIJK.); n_α^{20}: 1,4258; n_D^{20}: 1,4287; n_β^{20}: 1,4357 (TR.); n_D: 1,42938 (DUT., F.). Oberflächenspannung und Viscosität: DUT., F. — Bei der Oxydation mit Sulfomonopersäure entstehen Propionhydroxamsäure und Nitropropan (BAMBERGER, SCHEUTZ, *B.* 34, 2032). Einw. von Phosphorhalogeniden: DUN., DY., *Soc.* 65, 224. Alkylierungsgeschwindigkeit: GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* 14, 581. Gibt beim Erwärmen mit Isatin in Kalilauge β-Methylcinchoninsäure (ORNSTEIN, *B.* 40, 1088).

1-Nitro-propan $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NO_2$ bezw. $CH_3\cdot CH_2\cdot CH:NO_2H$ s. S. 115—116.

Propionaldazin, symm. Diäthyl-azimethylen $C_6H_{12}N_2 = C_2H_5\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Propionaldehyd und je 1 Mol.-Gew. Hydrazinsulfat und Natriumcarbonat in konz. wäßriger Lösung (FRANKE, *M.* 20, 873). — Wasserhelles Öl. Kp: 144—146°. — HCl in Äther spaltet das Hydrazin zum größten Teil ab; nebenher entsteht ein campherähnlich riechendes Öl (Pyrazolinderivat ?).

Nitropropylisonitramin $C_3H_7O_4N_3 = C_2H_5\cdot CH(NO_2)\cdot N_2O_2H$. *B.* Aus Nitropropan durch NO und $NaO\cdot C_2H_5$ (W. TRAUBE, *A.* 300, 109). — Ist in freiem Zustand nicht beständig. — $Na_2C_3H_5O_4N_3 + ^1/_2H_2O$. Nädelchen, nicht zerfließlich. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Explodiert heftig beim Erhitzen. Beim Erhitzen mit Mineralsäuren entstehen Stickoxyde und Propylnitrolsäure.

Propylidendiisonitramin $C_3H_8O_4N_4 = C_2H_5\cdot CH(N_2O_2H)_2$. *B.* Durch Behandeln von Dipropylketon oder besser Methylpropylketon mit NO in Gegenwart von $NaO\cdot C_2H_5$ und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser (W. TRAUBE, *A.* 300, 123). — $PbC_3H_6O_4N_4$.

α-Dimethylester des Propylidendiisonitramins $C_5H_{12}O_4N_4 = C_2H_5\cdot CH(N_2O_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz des Propylidendiisonitramins mit CH_3I (W. TR., *A.* 300, 123). — Monokline (H. TRAUBE, *A.* 300, 112, 123) Tafeln. F: 56°.

Tetrakis-[oxypropyl]-phosphoniumhydroxyd $C_{12}H_{29}O_5P = [C_2H_5\cdot CH(OH)]_4P\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Einleiten von PH_3 und HCl in die Lösung von 1 Vol. Propionaldehyd in 4 Vol. Äther (MESSINGER, ENGELS, *B.* 21, 331). Das Jodid entsteht durch Zusammenbringen im Kältegemisch von (12 g) Propionaldehyd mit (8 g) PH_4I (DE GIRARD, *A. ch.* [6] 2, 24). — Chlorid $C_{12}H_{28}O_4PCl$. Krystalle. F: 128°. Unlöslich in Äther, wenig löslich in CS_2 und $CHCl_3$, leicht in Alkohol. Wird durch Wasser zersetzt. Riecht sehr unangenehm (M., E.). — Bromid $C_{12}H_{28}O_4PBr$. Nädelchen. F: 105—106° (M., E.). — Jodid $C_{12}H_{28}O_4PI$. Tafeln. Zersetzt sich beim Aufbewahren. F: 95—96°. Unlöslich in kaltem Wasser; durch heißes Wasser wird PH_3 entwickelt. Etwas löslich in Äther, sehr leicht in Alkohol. Konzentrierte Kalilauge (1 Mol.) zerlegt das Jodid unter Abspaltung von Propionaldehyd und Bildung einer sirupförmigen, nicht flüchtigen Verbindung, die löslich in Alkohol und Äther, etwas löslich in kaltem Wasser, aber weniger in heißem ist; ihre wäßrige Lösung reagiert sauer und reduziert ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung, konzentrierte Kalilauge bewirkt Spaltung in Propionaldehyd, Wasserstoff und H_3PO_3 (DE G.).

Oxypropylphosphinsäure $C_3H_9O_4P = C_2H_5\cdot CH(OH)\cdot PO(OH)_2$. *B.* Man trägt in Propionaldehyd unter Kühlung PCl_3 ein und zerlegt das Reaktionsprodukt mit Wasser

(FOSSEK, *M.* 5, 627; 7, 29). — Monokline Tafeln (v. ZEPHAROVICH, *M.* 7, 30). F: 162°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Benzol (F., *M.* 7, 30). — $CaC_3H_7O_4P$. *B.* Durch Kochen der Oxypropylphosphinsäure mit NH_3 und $CaCl_2$. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser (F.).

2-Chlor-propanal-(1), α-Chlor-propionaldehyd $C_3H_5OCl = CH_3\cdot CHCl\cdot CHO$. *B.* Beim Erhitzen von Dichlor-dipropyläther $CH_3\cdot CHCl\cdot CHCl\cdot O\cdot C_3H_7$ (s. u.) mit Wasser auf 100°; man fraktioniert und entwässert den bei 86—88° siedenden Anteil mit konz. Schwefelsäure bei —20° (BROCHET, *A. ch.* [7] 10, 341). Beim Erhitzen von Dichlor-dipropyläther mit H_2SO_4 auf 135—140° (ODDO, CUSMANO, *G.* 35 I, 54). — Stechend riechendes Öl. Kp: 86°; D_4^{15}: 1,182 (B.). — Bei der Oxydation durch alkalische $KMnO_4$-Lösung entsteht Essigsäure (B.).

2-Chlor-propanal-(1)-dipropylacetal $C_9H_{19}O_2Cl = CH_3\cdot CHCl\cdot CH(O\cdot C_3H_7)_2$. *B.* Durch Erhitzen von $CH_3\cdot CHCl\cdot CHCl\cdot O\cdot C_3H_7$ mit Wasser (B., *A. ch.* [7] 10, 345). — Flüssig. Kp: 203°. D_4^{15}: 0,990.

α.β-Dichlor-dipropyläther $C_6H_{12}OCl_2 = CH_3\cdot CHCl\cdot CHCl\cdot O\cdot C_3H_7$. *B.* In geringer Menge (ODDO, CUSMANO, *G.* 35 I, 47) beim Chlorieren von Propylalkohol (BROCHET, *A. ch.* [7] 10, 338). Neben x.x.x-Trichlor-dipropyläther (s. bei Dipropyläther S. 354) beim Chlorieren von Dipropyläther (O., C., *G.* 33 II, 425). — Flüssig. Kp_{18}: 97—100°; Kp: 165° bis 170° (unter geringer Zers.) (O., C., *G.* 33 II, 425). Kp_{15}: 80°; Kp: 176°; D_4^{15}: 1,129; n_D^{15}: 1,447 (B.). — Reduziert in der Kälte ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung (B.). Liefert beim Kochen mit Wasser 2-Chlorpropanal-(1) und dessen Dipropylacetal $CH_3\cdot CHCl\cdot CH(O\cdot C_3H_7)_2$ (B.). Verliert beim Erhitzen mit $AgNO_3$-Lösung in Gegenwart von Salpetersäure ein Chloratom (O., C., *G.* 33 II, 426).

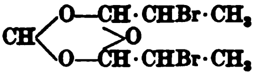
3-Chlor-propanal-(1), β-Chlor-propionaldehyd, Acroleinhydrochlorid $C_3H_5OCl = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Entsteht (meist in Form seines Polymeren), wenn man Chlorwasserstoff durch stark abgekühltes Acrolein leitet (GEUTHER, CARTMELL, *A.* 112, 3; GRIMAUX, ADAM, *Bl.* [2] 36, 23; MOUREU, *Bl.* [3] 9, 387; *A. ch.* [7] 2, 156; WÖHLK, *J. pr.* [2] 61, 206). — Flüssig (in noch nicht polymerisiertem Zustande). Kp: 125—130°; Kp_{10}: 40—50°. Reduziert FEHLINGsche Lösung (GR., A.). Verwandelt sich leicht (besonders in Gegenwart von etwas Salzsäure) in eine polymere Form (GR., A.), die Nadeln bildet (GE., C.), bei 34,5—35,5° schmilzt (KRESTOWNIKOW, *J.* 1879, 552), bei 170—175° unter 12—15 mm siedet, bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck wieder depolymerisiert wird (GR., A.), unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther ist (GE., C.) und FEHLINGsche Lösung nicht mehr reduziert (GR., A.). — β-Chlorpropionaldehyd (bezw. sein Polymeres) wird von starker Salpetersäure zu β-Chlorpropionsäure oxydiert (KRESTOWNIKOW, *J.* 1877, 610; 1880, 696; M.; W.). Beim Erwärmen mit PCl_5 entsteht $CH_2Cl\cdot CH_2\cdot CHCl_2$ (GEUTHER, *Z.* 1865, 29; VAN ROMBURGH, *Bl.* [2] 37, 103). Beim Erhitzen mit festem Ätzkali entsteht Metacrolein (s. Syst. No. 90 bei Acrolein) (GE., C.). Bei 4- bis 5-stündigem Kochen mit Natriumäthylat entstehen Metacrolein, eine Verbindung $C_5H_{10}O_2$ [Kp: 130° (Zers.); D^4: 0,436; löslich in Wasser, Alkohol und Äther], eine Verbindung $C_{11}H_{18}O_4$ (?) [dickflüssiges Öl, unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Äther; zerfällt beim Destillieren in Metacrolein und die Verbindung $C_5H_{10}O_2$], Hexacrolsäure $C_{18}H_{24}O_6$ (siehe bei Acrolein) und eine Säure $C_9H_{14}O_4$ (TAUBERT, *J.* 1876, 479).

β-Chlorpropionaldehyd-diäthylacetal $C_7H_{15}O_2Cl = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Eintropfenlassen von 1 Vol. Acrolein in 2 Vol. unter Eiskühlung mit HCl gesättigten absoluten Alkohols (WOHL, *B.* 31, 1797; W., EMMERICH, *B.* 33, 2761; vgl. ALSBERG, *J.* 1864, 495). — Kp_{20}: 74° (W., E.). $D^{10,5}$: 1,03 (A.). — Ist nur, wenn völlig neutral, haltbar (W., E.). Liefert beim Schütteln mit verd. Natronlauge bei 115° β-Oxypropionaldehyd-diäthylacetal (W., E.). Gibt, allmählich mit fein gepulvertem KOH vermischt und destilliert, Acroleindiäthylacetal (W.). Gibt mit Natrium-malonester bei 130—140° Propionacetalylmalonester (ELLINGER, *B.* 38, 2886). Liefert beim Erhitzen mit Methylamin $CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ und $CH_3\cdot N[CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2]_2$ (WOHL, JOHNSON, *B.* 40, 4714).

2.2-Dichlor-propanal-(1), α.α-Dichlor-propionaldehyd (vielleicht in polymerisiertem Zustande) $C_3H_4OCl_2 = CH_3\cdot CCl_2\cdot CHO$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf Propylalkohol (SPRING, TART, *Bl.* [3] 3, 402). — Nadeln. F: 111—112°; die geschmolzene Verbindung bleibt auch bei gewöhnlicher Temp. flüssig. Sehr leicht löslich in Äther, $CHCl_3$ und Ligroin. — Beim Erhitzen mit Silberoxyd auf 160° entsteht Essigsäure.

2.3-Dichlor-propanal-(1), α.β-Dichlor-propionaldehyd $C_3H_4OCl_2 = CH_2Cl\cdot CHCl\cdot CHO$. *B.* Aus Acrolein und Chlor (ARONSTEIN, *A. Spl.* 3, 190). — Dickes, nicht flüchtiges Öl. Geht in Berührung mit Wasser in einen zähen, weißen Körper über. Verbindet sich direkt mit absolutem Alkohol zu dem Alkoholat $C_5H_{10}O_2Cl_2$ (Kp: 150—155°).

2-Brom-propanal-(1), α-Brom-propionaldehyd $C_3H_5OBr = CH_3\cdot CHBr\cdot CHO$. *B.* Durch Zusatz von 150 g Brom unter Kühlung zu einer Mischung aus 54,5 g Propionaldehyd, 54,5 g Eisessig und 218 g Wasser (NEF, *A.* **335**, 264). Aus Para-α-brompropionaldehyd bei 160° (FRANKE, *A.* **351**, 423). — Fast farblose, leicht bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit, deren Dämpfe die Augen heftig angreifen (F.). — Reduziert FEHLINGsche Lösung schon in der Kälte und scheidet beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung Ag und AgBr ab (F.). Wasser und Alkohol wirken unter Erwärmung ein (N.). Geht durch Erhitzen mit Methylalkohol und Kaliumformiat in Acetol über, ebenso beim Erhitzen mit methylalkoholischem Kaliumacetat (N.).

Para-α-brompropionaldehyde $C_9H_{15}O_3Br_3 = CH_3\cdot CHBr\cdot CH$ 

s. Syst. No. 2952.

α-Brom-propionaldehyd-dimethylacetal $C_5H_{11}O_2Br = CH_3\cdot CHBr\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Bromieren von Propionaldehyd-dimethylacetal (WOHL, *B.* **41**, 3605). — Flüssig. Kp_{12}: 52°. — Liefert bei längerem Schütteln mit Bleihydroxyd bezw. feuchtem Silber- oder Quecksilberoxyd im Rohr bei 40—50° Acrylsäure.

α-Brom-propionaldehyd-diäthylacetal $C_7H_{15}O_2Br = CH_3\cdot CHBr\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Bromieren von Propionaldehyd-diäthylacetal (STOERMER, *A.* **312**, 271). — Ätherisch riechendes Öl. Kp_{16-17}: 74—75°. — Wird durch verdünnte Kali- oder Natronlauge bei 110° vollständig zersetzt; unterhalb 80° entsteht Acrolein-diäthylacetal (WOHL, *B.* **41**, 3605).

3-Brom-propanal-(1), β-Brom-propionaldehyd $C_3H_5OBr = CH_2Br\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Aus Acrolein und Bromwasserstoffgas unter Abkühlen (LEDERER, *J. pr.* [2] **42**, 384). Durch Erhitzen von β-Brompropionaldehyd-diäthylacetal mit Wasser (NEF, *A.* **335**, 263). — Dickflüssiges unbeständiges Öl (L.). Kp_{15}: 40—45° (N.).

β-Brom-propionaldehyd-diäthylacetal $C_7H_{15}O_2Br = CH_2Br\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Zusatz von Acrolein zu einer bei 0° bereiteten Lösung von HBr-Gas in Alkohol in der Kälte (NEF, *A.* **335**, 263). — Kp_{30}: 80—90° (geringe Zers.). — Geht durch Erwärmen mit Wasser glatt in β-Brompropionaldehyd über.

2.2-Dibrom-propanal-(1), α.α-Dibrom-propionaldehyd $C_3H_4OBr_2 = CH_3\cdot CBr_2\cdot CHO$. *B.* Beim Behandeln von Propylalkohol mit Brom (ETARD, *C. r.* **114**, 753). — Stechend riechendes Öl. Kp: 137°. Spez. Gew.: 1,899 bei 15°. — Hydrat $C_3H_4OBr_2 + 2H_2O$. Leicht lösliche Krystalle. F: 42°.

α.α-Dibrom-propionaldehydschweflige Säure $C_3H_4O_4Br_2S = CH_3\cdot CBr_2\cdot CH(OH)\cdot O\cdot SO_2H$. — $NaC_3H_3O_4Br_2S$. Schuppen (ETARD, *C. r.* **114**, 754).

2.3-Dibrom-propanal-(1), α.β-Dibrom-propionaldehyd, Acroleindibromid $C_3H_4OBr_2 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CHO$. *B.* Aus Acrolein und Brom (ARONSTEIN, *A. Spl.* **3**, 185; SCHLOTTERBECK, *B.* **42**, 2563) in Äther (GRIMAUX, ADAM, *Bl.* [2] **36**, 136) oder Schwefelkohlenstoff (E. FISCHER, TAFEL, *B.* **20**, 3389). — Schwach gelbliche Flüssigkeit. $Kp_{0,2}$: 45° (SCHL.). Kp_{5-6}: 79—84° (GR., A.); Kp_{18}: 86,4° (LOBRY DE BRUYN, ADRIANI, *R.* **17**, 259 Anm.). D^{15}: 2,198 (LO. DE B., A.). Riecht stechend (GR., A.). — Läßt sich in ganz reinem Zustand, vor Licht geschützt, mehrere Wochen unverändert aufbewahren (SCHL.). Verwandelt sich leicht (HENRY, *B.* **7**, 1113; LINNEMANN, PENL, *B.* **8**, 1097), besonders bei der Einw. von HCl-Gas (GR., A.), in ein krystallisiertes Polymeres (s. u.). Reduziert lebhaft FEHLINGsche Lösung (GR., A.). Salpetersäure (D: 1,42) oxydiert zu α.β-Dibrompropionsäure, durch mehr Salpetersäure entsteht α.α.β-Tribrompropionsäure (LI., P.). Wasser spaltet schon bei gewöhnlicher Temperatur HBr ab; beim Erwärmen mit viel Wasser auf dem Wasserbade wird innerhalb 1 Stunde fast das gesamte Brom abgespalten, anscheinend unter Bildung von Glycerinaldehyd (LO. DE B., A.). Beim Behandeln mit Barytwasser entsteht α-Acrose (dl-Fructose) und β-Acrose (E. FISCHER, TAFEL, *B.* **20**, 1093, 2571, 3389; E. F., *B.* **23**, 387). Mit Natriumacetat in siedendem Wasser wird Bromacrolein gebildet (PILOTY, STOCK, *B.* **31**. 1385). Beim Kochen mit Kaliumacetat und Alkohol entsteht unter Abscheidung von KBr eine bromhaltige, gesättigte Verbindung ($C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CHO$ (?)) [Farbloses Öl, das bei 67° unter 15,5 mm Druck siedet, FEHLINGsche Lösung in der Kälte reduziert und kein Brom addiert] (STRAUS, *B.* **42**, 2885). Durch 1%ige alkoholische Salzsäure bei 100° wird Acroleindibromid in $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ (s. Syst. No. 113) übergeführt (E. FISCHER, GIEBE, *B.* **30**, 3056; CLAISEN, *B.* **36**, 3670). Gibt mit Diazomethan in Äther Methyl-α.β-dibromäthylketon (SCHL.).

Polymerer α.β-Dibrompropionaldehyd $(C_3H_4OBr_2)_x$. *B.* Bei vier- bis fünftägigem Stehen des mit Salzsäuregas gesättigten flüssigen α.β-Dibrompropionaldehyds $C_3H_4OBr_2$ (GR., A., *Bl.* [2] **36**, 137; vgl. HENRY, *B.* **7**, 1113; LI., P., *B.* **8**, 1097). Aus Metacrolein und Brom in Chloroform (GR., A., *Bl.* [2] **36**, 24). — Nadeln (aus Chloroform). Schmilzt

bei sehr langsamem Erhitzen bei 70°, bei raschem Erhitzen bei 82—84° unter Depolymerisation (GR., A., *Bl.* [2] **36**, 137). — Geht, wenn nicht völlig rein, rasch in eine amorphe, isomere (?) Verbindung über, welche, mit Natriumäthylat behandelt, polymeres Bromacrolein liefert (GR., A., *Bl.* [2] **36**, 137).

α.β-Dibrompropionaldehyd-dimethylacetal $C_5H_{10}O_2Br_2 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus α.β-Dibrompropionaldehyd und salzsaurem Formiminomethyläther in stark gekühltem Methylalkohol (CLAISEN, *B.* **31**, 1015). — Kp_{15}: 108°.

α.β-Dibrompropionaldehyd-diäthylacetal $C_7H_{14}O_2Br_2 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus α.β-Dibrompropionaldehyd und nascierendem Orthoameisensäureester (aus salzsaurem Formiminoäther und Alkohol) (CL., *B.* **31**, 1015) oder freiem Orthoameisensäureäthylester in Alkohol (CL., *B.* **40**, 3907). — Öl. Kp_{12}: 127—129°. D: 1,576. Riecht acetalähnlich. — Wird von alkoholischer Kalilauge in Bromacroleindiäthylacetal und dann in Propargylaldehyddiäthylacetal umgewandelt.

Hydrat des 2.2.3-Tribrom-propanals-(1), α.α.β-Tribrom-propionaldehyd-hydrat, (Glycerinbromalhydrat) $C_3H_3OBr_3 + 2H_2O = CH_2Br\cdot CBr_2\cdot CH(OH)_2 + H_2O$. *B.* Entsteht neben α.α.β-Tribrompropionsäure und $C_2H_2Br_2$, wenn man Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) in eine auf 125° erwärmte Lösung von 1 Tl. Glycerin in 50 Tln. konz. Schwefelsäure einfließen läßt (NIEMILOWICZ, *M.* **11**, 87). — Tafeln oder Nadeln. F: 61,5°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Äther. Mit Wasserdämpfen flüchtig. — Bei der Destillation entsteht 1.1-Dibrom-äthen $CH_2:CBr_2$. Reduziert FEHLINGsche Lösung nicht. Wird von Salpetersäure zu α.α.β-Tribrompropionsäure oxydiert. Kalilauge erzeugt 1.1-Dibrom-äthen, Ameisensäure und HBr.

Tribrompropionaldehyd $C_3H_3OBr_3 = C_2H_2Br_3\cdot CHO$ von ungewisser Stellung der Bromatome. *B.* Aus Bromacrolein und Brom (PILOTY, STOCK, *B.* **31**, 1386). — Farblose Flüssigkeit. D: 2,51. Kp_{11}: 85,5°. Kp_{760}: oberhalb 155° (unter Zersetzung). Färbt sich am Licht langsam gelb. Schwer löslich in kaltem Wasser. Mischbar mit Äther, Benzol, Methyl- und Äthylalkohol, mit den beiden letzteren unter starker Erwärmung. — **Hydrat** $C_3H_3OBr_3 + 2H_2O$. Beim Auflösen des Aldehydes in Wasser von 50°, beim Destillieren des Aldehydes mit Wasserdampf oder beim Liegenlassen desselben an der Luft (PILOTY, STOCK, *B.* **31**, 1386). Tafeln von sechs- oder achteckiger Form. F: 57°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Geruchlos. Regeneriert beim Erhitzen oder beim Schütteln mit H_2SO_4 den wasserfreien Aldehyd. Reduziert FEHLINGsche Lösung. Wird von heißer konz. Salpetersäure kaum angegriffen.

2-Jod-propanal-(1), α-Jod-propionaldehyd $C_3H_5OI = CH_3\cdot CHI\cdot CHO$. *B.* Durch Behandeln von α-Brompropionaldehyd mit kalter konz. KI-Lösung (NEF, *A.* **335**, 266). — Stark riechendes, die Augen reizendes Öl. Kp_{15}: 40°. — Geht durch Einw. von Silberacetat (in Äther) in Milchsäurealdehydacetat über.

3-Jod-propanal-(1), β-Jod-propionaldehyd $C_3H_5OI = CH_2I\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Bei achttägigem Stehen von 18 ccm Propionaldehyd mit 50 ccm Alkohol (von 90%), 25 g Jod und 10 g Jodsäure (CHAUTARD, *A. ch.* [6] **16**, 156). — Heftig riechendes Öl. Spez. Gew.: 2,21 bei 15°. Schwer löslich in Wasser. Mischt sich mit Alkohol, Äther usw. — Zersetzt sich völlig bei 100°. Wird von HNO_3 zu β-Jodpropionsäure oxydiert. Silberacetat erzeugt Propylacetat. Cyansilber liefert β-Cyanpropionaldehyd.

Para-β-jod-propionaldehyd $C_9H_{15}O_3I_3 = CH_2I\cdot CH_2\cdot CH\!<\!\begin{smallmatrix}O\cdot CH(CH_2\cdot CH_2I)\\O\cdot CH(CH_2\cdot CH_2I)\end{smallmatrix}\!>\!O$ s. Syst. No. 2952.

β-Jodpropionaldehyd-dimethylacetal $C_5H_{11}O_2I = CH_2I\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus β-Chlorpropionaldehyddimethylacetal und KI in Methylalkohol im Rohr bei 100° (WOHL, *B.* **41**, 3604). — Ölige Flüssigkeit von intensivem Geruch. Kp_{30}: 85°.

2.3.3-Trinitro-propanal-(1), α.β.β-Trinitro-propionaldehyd $C_3H_3O_7N_3 = CH(NO_2)_2\cdot CH(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Das Dikaliumsalz entsteht durch Einw. von 20 g KNO_2 in konz. wäßriger Lösung auf 20 g Mucobromsäure in 70 ccm Alkohol bei 30—35° (HILL, SANGER, *B.* **15**, 1906; TORREY, BLACK, *Am.* **24**, 457). — $K_2C_3HO_7N_3$. Rötlichgelbe Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in verd. Alkohol (H., S.). Verpufft beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure oder konz. Salzsäure (H., S.). Beim Erwärmen mit Wasser entsteht unter Bildung von CO_2, HCN, HNO_2 das Kaliumsalz des Nitromalonaldehyds (H., S.; vgl. H., TORREY, *Am.* **22**, 89). Mit Brom entsteht die Verbindung $C_3HO_5N_2Br_3$ (s. u.) (H., S.). Anilinacetat liefert das Anilinsalz des α.β.β-Trinitropropionaldehydanils, Anilin in Gegenwart überschüssiger Salzsäure Nitromalonaldehydanil (T., B.).

Verbindung $C_3HO_5N_2Br_3$. *B.* Aus dem Dikaliumsalz des α.β.β-Trinitropropionaldehyds und Brom unter CS_2 (HILL, SANGER, *B.* **15**, 1907). — Krystalle (aus Chloroform). Löslich in Alkohol, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, schwer in kaltem Chloroform.

a.a-Bis-methylsulfon-propan $C_5H_{12}O_4S_2 = C_2H_5\cdot CH(SO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Oxydation von $C_2H_5\cdot CH(S\cdot CH_3)_2$ (dargestellt aus Propionaldehyd und $CH_3\cdot SH$) durch $KMnO_4$ (BAUMANN, KAST, *H.* 14, 57). — Tafeln (aus Wasser). F: 97°. Löslich in 90 Tln. Wasser von 15°.

a.a-Bis-äthylsulfon-propan $C_7H_{16}O_4S_2 = C_2H_5\cdot CH(SO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Analog dem Propylidendimethylsulfon (FROMM, *A.* 253, 151; BAUMANN, KAST, *H.* 14, 58). — Nadeln (aus Wasser). F: 77°. 1 Tl. löst sich bei 15° in 126 Tln. Wasser.

2. *Propanon, β-Oxo-propan, Dimethylketon, Aceton* $C_3H_6O = CH_3\cdot CO\cdot CH_3$.

Vorkommen in Naturprodukten und biochemische Bildung.

Aceton entsteht in geringer Menge bei der anaeroben Atmung der Pflanzen (PALLADIN, KOSTYTSCHEW, *H.* 48, 214). Es findet sich in den zerquetschten Blättern von Erythrina L. (BETTING, *C.* 1909 II, 1478). Ein Aceton abspaltendes Glykosid ist in den Blättern von Thalictrum aquilegifolium enthalten (VAN ITALLIE, *Ar.* 243, 553); auch in den Bohnen von Phaseolus lunatus findet sich ein solches (DUNSTAN, HENRY, *C.* 1903 II, 1333). Aceton kommt im Teeöl (SCHIMMEL & Co., Geschäftsbericht April 1898, S. 53), sowie in anderen ätherischen Ölen (SEMMLER, Die ätherischen Öle, Bd. I [Leipzig 1906], S. 711; SCHIMMEL & Co., Geschäftsbericht April 1898, S. 53) vor.

Aceton findet sich spurenweise im normalen Harn, im menschlichen Blut, im Kuh-, Hunde- und Katzenharn (JACKSCH, *H.* 6, 554), im normalen Pferdeharn (2,3—4 mg im Liter) (KIESEL, *C.* 1903 II, 516). Zum Vorkommen in normalen Geweben und Flüssigkeiten des tierischen Organismus vgl. MAIGNON, *C. r.* 140, 1063, 1124. Zur Bildung im Tierkörper vgl. ferner z. B.: COTTON, *Bl.* [3] 21, 978; SATTA, *B. Ph. P.* 6, 1, 376; WALDVOGEL, *B. Ph. P.* 7, 150; BORCHARDT, LANGE, *B. Ph. P.* 9, 116. Aceton findet sich in Exsudaten und Transsudaten (JACKSCH, *H.* 6, 554). In größerer Menge tritt es bei pathologischen Fällen im Harn auf („Acetonurie"), so bei hohem, kontinuierlichem Fieber, bei Diabetes mellitus (PETTERS, KAULICH, BETZ, *J.* 1861, 805; vgl. auch MARKOWNIKOW, *A.* 182, 362). In nahem Zusammenhange damit steht das Vorkommen von Acetessigsäure (vgl. z. B. ARNOLD, *C.* 1900 II, 345) und von β-Oxybuttersäure im Harn; die Angaben über Ausscheidung von Aceton im Harn sind teilweise jedenfalls auf das Vorkommen der leicht in CO_2 und Aceton zerfallenden Acetessigsäure zurückzuführen (vgl. z. B. ARNOLD, *C.* 1900 II, 345). Ausführlicher Literaturnachweis über biochemische Bildung des Acetons, Zusammenhang der „Acetonkörper" des Harns (Aceton, Acetessigsäure, β-Oxy-buttersäure), Ursachen der Acetonurie usw. findet sich in ABDERHALDENS „Biochemischem Handlexikon", Bd. I [Berlin 1911], S. 787 bis 794. Aceton bildet sich bei Durchblutung der überlebenden Leber (vgl.: EMDEN, KALBERLAH, *B. Ph. P.* 8, 121; EMDEN, SALOMON, SCHMIDT, *B. Ph. P.* 8, 129; FRIEDMANN, *B. Ph. P.* 11, 202; EMDEN, MARX, *B. Ph. P.* 11, 318).

Gewisse Bazillen vermögen aus Kohlehydraten (SCHARDINGER, *C.* 1905 II, 908) bezw. Peptonen (BRÉAUDAT, *C. r.* 142, 1280) Aceton zu erzeugen.

Rein chemische Bildungsprozesse, Darstellung.

Aceton entsteht neben einer ziemlich großen Menge von Aldehyd aus einem Gemisch von Kohlenoxyd und Äthan im Ozonisator mittels dunkler elektrischer Entladungen (DE HEMPTINNE, *C.* 1897 II, 1045).

Häufig bildet es sich in pyrogenen Prozessen. Besonders wichtig ist seine reichliche Entstehung bei der trocknen Destillation des Holzes, der sein Vorkommen im rohen „Holzgeist" zu danken ist (VÖLCKEL, *A.* 80, 310). Auch entsteht es bei der Destillation der Steinkohle (SCHULZE, *B.* 20, 411) und Braunkohle (HEUSLER, *B.* 28, 494), ist daher im Schwelwasser der Braunkohlendestillationen enthalten (ROSENTHAL, *Z. Ang.* 14, 665). Bei der trocknen Destillation der Citronensäure (ROBIQUET, *Berz. Jahresber.* 18, 502), bei der Destillation von Zucker oder Gummi mit Kalk (FRÉMY, *A.* 15, 279).

Die wichtige Bildung des Acetons bei der trocknen Destillation des Calciumacetats (s. S. 636 unter Darstellung) und anderer essigsaurer Salze (vgl. CHENEVIX, *A. ch.* [1] 69, 5) ist schon seit dem achtzehnten Jahrhundert bekannt (zur Geschichte vgl. ROSCOE-SCHORLEMMERS Lehrbuch der Chemie, Bd. III [Braunschweig 1884], S. 507—508). Es bildet sich beim Erhitzen von Natriumacetat mit Essigsäureanhydrid auf 190—200° (PERKIN, *Soc.* 49, 324; vgl. dazu FITTIG, *B.* 30, 2150). Aus freier Essigsäure entsteht es — neben H_2O und CO_2 — durch Überleiten über gefällte, unterhalb Rotglut entwässerte Tonerde bei ca. 350—400° (SENDERENS, *C. r.* 146, 1212; *Bl.* [4] 3, 824), ferner aus Essigsäureanhydrid unter den gleichen Versuchsbedingungen (SENDERENS, *C. r.* 148, 928; *Bl.* [4] 5, 482). Statt Tonerde können auch andere Metalloxyde, wie ThO_2, UO_3, U_3O_8 angewandt werden (S., *C. r.* 149, 213; *Bl.*

[4] 5, 905, 916). Weiter entsteht Aceton durch Überleiten von Essigsäure über fein verteiltes Kupfer bei 390—410° neben CO_2 und Methan (SABATIER, SENDERENS, *A. ch.* [8] 4, 476), durch Überleiten über gefälltes und bei 300° getrocknetes ZnO oder CdO bei 400° bezw. 370°, über Zinkstaub bei 250—280° (durch Zers. des zunächst gebildeten Zinkacetats); ähnlich wie Zink wirken Cd, Fe, Al, Pb (MAILHE, *Ch. Z.* 33, 242, 253; *Bl.* [4] 5, 618, 620, 623; vgl. SENDERENS, *C. r.* 149, 213; *Bl.* [4] 5, 909, 913). Beim Überleiten von Essigsäure über erhitztes Calciumcarbid (HAEHN, *B.* 39, 1703; *Ar.* 244, 234). — Durch Einw. von Acetylchlorid auf Zinkdimethyl (FREUND, *A.* 118, 11). Bei der Elektrolyse der wäßr. Lösung eines Gemisches von essigsaurem und brenztraubensaurem Kalium (HOFER, *B.* 33, 654).

Aceton bildet sich neben Mesitylen beim Destillieren der aus Allylen $CH_3 \cdot C \vdots CH$ und konz. Schwefelsäure erhaltenen Lösung mit Wasser (SCHROHE, *B.* 8, 367), beim Einleiten von Allylen in eine wäßr. Sublimatlösung bei 90—95° (KUTSCHEROW, *B.* 17, 15), beim Erhitzen von Tetrolsäure $CH_3 \cdot C \vdots C \cdot CO_2H$ mit Wasser auf 330° (DESGREZ, *A. ch.* [7] 3, 225). — Propylenchlorid, mit 20 Vol. H_2O auf 210° erhitzt, gibt Aceton und Propionaldehyd (LINNEMANN, *A.* 161, 58), Propylenbromid mit 6 Vol. H_2O bei 180° fast ausschließlich Aceton (LINNEMANN). β-Chlorpropylen $CH_3 \cdot CCl : CH_2$ wird von konz. Schwefelsäure unter Entwicklung von HCl absorbiert; destilliert man das Produkt mit Wasser, so geht Aceton über (OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 365). Aceton entsteht aus β-Brompropylen und 20 Vol. H_2O bei 190° (LINNEMANN, *A.* 161, 61) oder mit HgO und Essigsäure bei 100° (LINNEMANN, *A.* 138, 125). — Beim Überleiten von Isopropylalkohol über fein verteiltes Cu zwischen 250° und 430°, desgl. über fein verteiltes Co zwischen 200° und 280° und über Platinschwamm zwischen 250° und 320° (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* 136, 984). Beim Durchleiten von Isopropylalkohol durch mit Messingspänen gefüllte, auf etwa 620° erhitzte Messingröhren in fast quantitativer Ausbeute (IPATJEW, *B.* 35, 1057). Beim Überleiten von Isopropylalkohol-Dampf mit Luft über eine vorgewärmte Platinspirale, welche sich dann glühend erhält (TRILLAT, *C. r.* 132, 1495). Durch elektrolytische Oxydation von Isopropylalkohol (ELBS, BRUNNER, *Z. El. Ch.* 6, 609). — Aceton entsteht neben Propionaldehyd beim Erhitzen von α-Chlor-β-oxy-propan mit Wasser auf 140—160° oder neben Propylendichlorid beim Erhitzen ohne Wasser (KRASSUSKI, *C.* 1902 II, 19). Entsteht in kleiner Menge neben Propionaldehyd beim Überleiten von Propylenoxyd über auf 250—260° erhitztes Al_2O_3 (IPATJEW, LEONTOWITSCH, *B.* 36, 2017). Neben Propylenglykol bei der Reduktion von Acetol mittels Natrium- oder Aluminium-Amalgams in saurer oder neutraler Lösung in der Kälte (KLING, *C. r.* 135, 970).

Aus freier Acetessigsäure durch Selbstzersetzung schon unter 100° (CERESOLE, *B.* 15, 1873). Aus Acetylaceton durch Spaltung mit Kalilauge (COMBES, *A. ch.* [6] 12, 219). Durch Oxydation ungesättigter Verbindungen mit endständiger gem.-Dimethylgruppe mittels Ozons bei Gegenwart von Wasser, z. B. aus Mesityloxyd, Methylheptenon (HARRIES, *B.* 36, 1933). Durch Elektrolyse der wäßrigen Lösung von Natriumisobutyrat in Gegenwart von anorganischen Salzen (MOEST, D. R. P. 138442; *C.* 1903 I, 370). Aus dem Amid der α-Bromisobuttersäure durch Erwärmen mit wäßriger oder alkoholischer Kalilauge (MOSSLER, *M.* 29, 74). Beim Erwärmen von α-Aminoisobuttersäure mit Natriumhypochlorit (LANGHELD, *B.* 42, 2368; D. R. P. 226227; *C.* 1910 II, 1104). Bei der Oxydation der Citronensäure mit Übermangansäure (PÉAN DE SAINT-GILLES, *J.* 1858, 585). Bei der Einw. von Hydroperoxyd in Gegenwart eines Eisensalzes und bei Anwesenheit von freier Säure auf Gelatine (BLUMENTHAL, NEUBERG, *C.* 1901 I, 788; *B. Ph. P.* 2, 243), sowie auf krystallisiertes Ovalbumin (ORGLER, *B. Ph. P.* 1, 583).

Darst. Technisch gewinnt man Rohaceton durch trockne Destillation von rohem Calciumacetat, sog. „holzessigsaurem Kalk" (Graukalk). (Näheres s. in ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. I [Berlin-Wien 1914], S. 102; s. ferner MARSHALL, *C.* 1904 II, 416. Apparat zur technischen Darstellung: F. H. MEYER, D. R. P. 134977; *C.* 1902 II, 1164). Gleichzeitiges Durchleiten von trockner Kohlensäure verbessert die Ausbeute (BECKER, D. R. P. 170533; *C.* 1906 I, 1807). Über Gewinnung von Aceton durch Destillation von essigsauren Salzen bei Gegenwart von Hydraten der Erdalkalien oder der Magnesia vgl. BAUSCHLICHER, D. R. P. 81914; *B.* 28 Ref., 698. Erhitzt man Holzblöcke, die mit einer dünnen Schicht Kalk überzogen sind, auf hohe Temperatur, so wird die bei der Zersetzung des Holzes gebildete Essigsäure vom Kalk gebunden und in Aceton übergeführt (HAWLICZEK, D. R. P. 114196; *C.* 1900 II, 930). Darstellung aus Essigsäure durch Überleiten ihrer Dämpfe über ein erhitztes Acetat oder eine Base: Soc. PAGÈS CAMUS & Cie., D. R. P. 198852, *C.* 1908 II, 121; D. R. P. 214151, 214152; *C.* 1909 II, 1395.

Das Rohaceton, das durch Destillation des holzessigsauren Kalks bereitet ist, enthält als Verunreinigungen hauptsächlich Aldehyde und höhere Ketone (s. S. 666 Methyläthylketon). Man reinigt es durch Verdünnen, Abtrennen der wäßr. Lösung von öligen Beimengungen und Fraktionieren des verdünnten Acetons, wobei man zur Bindung von freier Säure und von Phenolen, sowie zur Zerstörung von Aldehyden Alkali zugibt. Bei der Fraktionierung fallen als höher siedende Produkte die „Acetonöle" ab. Vorschlag zur Gewinnung von Aceton aus Acetonölen: JÜRGENSEN, BAUSCHLICHER, D. R. P. 83439; *B.* 28 Ref., 950.

Rohaceton, welches sich schlecht reinigen läßt und in unreinem Zustand in den Handel gebracht wird, gewinnt man ferner als Vorlauf der Fraktionierung von rohem „Holzgeist" bei dessen Verarbeitung auf Methylalkohol (vgl. GRODZKI, KRÄMER, *B.* **7**, 1494).

Zur völligen Reinigung führt man Aceton in Aceton-Natriumdisulfit (S. 649) über und zerlegt dieses durch Sodalösung. — Da Aceton gegen Kaliumpermanganat unempfindlich ist, kann Destillation über Permanganat zur Zerstörung von Beimengungen benutzt werden (PÉAN DE SAINT-GILLES, *J.* **1858**, 585 Anm.).

Physikalische Eigenschaften.

Aceton ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch und brennendem Geschmack. Es erstarrt sofort völlig in flüssiger Luft unter Volumenabnahme zu einer schneeweißen krystallinischen Masse (FORMENTI, *C.* **1900** II, 811). — F: —94,6° (GUTTMANN, *Am. Soc.* **29**, 347), —94,9° (LADENBURG, KRÜGEL, *B.* **32**, 1821), —93,9° (L., K., *B.* **33**, 638). — Kp_{760}: 56,3° (REGNAULT, *C. r.* **36**, 676). Kp: 56,53° (korr.) (THORPE, *Soc.* **37**, 212). — D^0: 0,8179 (PŘIBRAM, HANDL, *M.* **2**, 674). D_4^0: 0,81858 (THORPE, *Soc.* **37**, 212). D^0: 0,8144. $D^{23,9}$: 0,79945 (KOPP, *A.* **64**, 214). D_4^0: 0,81378; D_4^{15}: 0,79705; D_4^{30}: 0,77986 (SSAPOSHNIKOW, Ж. **28**, 229). $D_0^{12,8}$: 0,7920 (ZANDER, *A.* **214**, 173). D_4^{15}: 0,79726; D_4^{25}: 0,78630 (KRUG, ELROY, *Fr.* **32**, 106). D^{25}: 0,78756 (GETMAN, *Am. Soc.* **30**, 1079). $D_{4\ vac}^{0}$: 0,8095; $D_{4\ vac}^{25}$: 0,7854 (WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 229). $D_{4\ vac}^{25}$: 0,78627 (WALDEN, *Ph. Ch.* **60**, 94). D_4^{56}: 0,7506 (R. SCHIFF, *A.* **220**, 102). — Assoziation in CCl_4-Lösung (HERZ, LEWY, *C.* **1906** I, 1728). — n_α^{20}: 1,35715; n_β^{20}: 1,36392; n_γ^{20}: 1,36780 (LANDOLT, *Ann. d. Physik* **122**, 556). n_D^{15}: 1,3620; n_D^{20}: 1,3590 (BEYTHIEN, HENNICKE, *P. C. H.* **48**, 1006). Molekular-Refraktion: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] **31**, 361; CONDUCHÉ, *A. ch.* [8] **13**, 93. Absorptionsspektrum: SPRING, *R.* **16**, 1; STEWART, BALY, *Soc.* **99**, 492. — Dampfdruck bei adiabatischer Ausdehnung: GARDNER, *C.* **1905** I, 1294. Kompressibilität: RITZEL, *Ph. Ch.* **60**, 324. Capillaritätskonstante beim Siedepunkte: R. SCHIFF, *A.* **223**, 73. Oberflächenspannung: DUTOIT, FRIDERICH, *C. r.* **130**, 328; RENARD, GUYE, *C.* **1907** I, 1478; J. TRAUBE, *B.* **42**, 2186. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 395, 427; vgl. TRAUBE, *Ph. Ch.* **68**, 293. Viscosität: THORPE, RODGER, *Transact. Royal Soc. A* **185**, 502; PŘIBRAM, HANDL, *M.* **2**, 675; GETMAN, *Am. Soc.* **30**, 1079; WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 229. Versuche über turbulente Reibung: BOX, RANKERT, *C.* **1909** II, 407. — Molekulare Verbrennungswärme für flüssiges Aceton bei konstantem Volumen: 426,3 Cal. (BERTHELOT, DELÉPINE, *C. r.* **130**, 1049), bei konstantem Druck: 426,9 Cal. (B., D.), für gasförmiges Aceton bei konstantem Druck: 437,25 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 343). Spez. Wärme: WALDEN, *Ph. Ch.* **58**, 486; TIMOFEJEW, *C.* **1905** II, 429. Ausdehnungskoeffizient: THORPE, *Soc.* **37**, 212; ZANDER, *A.* **214**, 172. Kritische Temperatur: 246,1° (AVENARIUS, *Ann. d. Physik* **151**, 215), 234,4° (SCHMIDT, *A.* **266**, 290). — Magnetische Suszeptibilität: MESLIN, *C. r.* **140**, 237; PASCAL, *Bl.* [4] **5**, 1113. Magnetisches Drehungsvermögen: SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* **11**, 785. Elektrisches Leitungsvermögen: CARRARA, LEVI, *G.* **32** II, 42; DUTOIT, LEVIER, *C.* **1905** II, 874. Leitfähigkeit in flüssigem HBr: STEELE, MC INTOSH, ARCHIBALD, *Ph. Ch.* **55**, 157; s. a. STEELE, *C.* **1905** I, 654. Dielektrizitätskonstante: WALDEN, *Ph. Ch.* **46**, 161, 177; s. a.: DEWAR, FLEMING, *C.* **1897** II, 564; ABEGG, *Ann. d. Physik* [N. F.] **60**, 56. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 327; [8] **9**, 129, 133, 134, 137; *C. r.* **132**, 823.

Aceton in Mischung und als Lösungsmittel. Mit Wasser, Alkohol und Äther ist Aceton in jedem Verhältnis mischbar (LIEBIG, *A.* **1**, 226). Aus der wäßr. Lösung wird es durch $CaCl_2$, K_2CO_3 usw. ausgeschieden. Spez. Gew. des wasserhaltigen Acetons bei 15°, 20°, 25°: KRUG, *Fr.* **32**, 106; SSAPOSHNIKOW, Ж. **28**, 233, 274. Spez. Gewicht von Aceton-Wassergemischen: HERZ, KNOCH, *Z. a. Ch.* **45**, 269. Lichtbrechungsvermögen von Aceton-Wassergemischen: HOMFRAY, *Soc.* **87**, 1437; s. a. SSAPOSHNIKOW, Ж. **28**, 233, 274. Dampfdrucke der Gemische mit Wasser: MAKOWIECKI, *C.* **1908** II, 392. Innere Reibung der wäßr. Lösungen: RUDORF, *Ph. Ch.* **43**, 291; *Z. El. Ch.* **10**, 473. — Dichte der Mischungen mit Chloroform: DOLEZALEK, *Ph. Ch.* **64**, 746; vgl. PATTERSON, *Ph. Ch.* **68**, 572. Viscosität von Aceton-Chloroform-Gemischen: TSAKALOTOS, *Bl.* [4] **3**, 239; FINDLAY, *Ph. Ch.* **69**, 207. — Volumenzunahme beim Mischen von Aceton mit Methyljodid: HOLMES, SAGEMAN, *Soc.* **95**, 1937. — Viscosität der Mischungen mit Äthylalkohol: DUNSTAN, *Soc.* **85**, 821; *Ph. Ch.* **49**, 592. — Brechungsindices von Mischungen mit CS_2, Terpentinöl, CCl_4: BEYTHIEN, HENNICKE, *P. C. H.* **48**, 1006. — Wärmetönung beim Lösen in Benzol, Toluol und anderen organischen Flüssigkeiten: TIMOFEJEW, *C.* **1905** II, 429. Verteilung zwischen Wasser und Benzol: HERZ, FISCHER, *B.* **38**, 1142. Dichte, Brechungsexponent und Dielektrizitätskonstante der Mischungen mit Wasser und mit Benzol: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 308, 313. — Partialdampfdruck im binären Gemisch mit CS_2 und mit $CHCl_3$: ROSANOFF, EASLEY, *Am. Soc.* **31**, 973, 977; *Ph. Ch.* **68**, 666, 672.

Aceton ist ein Lösungsmittel für viele organischen und manche anorganischen Verbindungen und wird deshalb als Krystallisations- oder Trennungsmittel benützt (vgl. z. B.

Bordas, Touplain, *C. r.* **142**, 1345). Molekulare Siedepunktserhöhung: 17,1 (Beckmann, Fuchs, Gernhardt, *Ph. Ch.* **18**, 512). Löslichkeit verschiedener Salze in Aceton: Naumann, *B.* **37**, 4328; Walden, *Ph. Ch.* **55**, 683; Herz, Knoch, *Z. a. Ch.* **41**, 315; **45**, 262. Aceton löst Schwefel (Herz, Knoch, *Z. a. Ch.* **45**, 263), Kaliumpermanganat (Sachs, *B.* **34**, 497; Herz, Knoch, *Z. a. Ch.* **41**, 315), $HgCl_2$ (Aten, *Ph. Ch.* **54**, 121), Rohrzucker (Herz, Knoch, *Z. a. Ch.* **41**, 321). Dichte der Lösungen von KI in Aceton: Getman, *Am. Soc.* **30**, 1079. Wärmetönung beim Lösen von KI und von $(C_3H_7)_4NI$ in Aceton: Walden, *Ph. Ch.* **58**, 493. Ionisierungsvermögen des Acetons: Carrara, *G.* **27** I, 207; Dutoit, Aston, *C. r.* **125**, 240; Coffetti, *G.* **33** I, 64; Walden, *Ph. Ch.* **54**, 208. Potentialmessungen in Lösungen von Aceton: Neustadt, Abegg, *Ph. Ch.* **69**, 489. Leitvermögen der Jodide, Bromide und Rhodanide der Alkalien in Aceton: Dutoit, Levier, *C.* **1905** II, 874; vgl. Levier, *Z. El. Ch.* **12**, 642. Leitfähigkeit und innere Reibung der Lösung von Salzen in Aceton und seinen Mischungen mit Wasser, Methyl- und Äthylalkohol: Jones, Mc Master, *Am.* **36**, 325; *Ph. Ch.* **57**, 257; Jones, Rouiller, *Am.* **36**, 427; Jones, Bingham, *Am.* **34**, 481; *Ph. Ch.* **57**, 193; Jones, Veazey, *Ph. Ch.* **61**, 641; Dutoit, Duperthuis, *C.* **1909** I, 711; Sserkow, *C.* **1909** I, 1452; Getman, *Am. Soc.* **30**, 1079. Dissoziationswärmen von NaI, KI, NaCNS, KCNS in Aceton: Dutoit, Duperthuis, *C.* **1909** I, 710. Absorptionsspektrum von Kobalt- und Kupfersalzen in Aceton und in dessen Mischungen mit Wasser: Jones, Uhler, *Am.* **37**, 244.

Chemisches Verhalten.

Zersetzung durch Licht, Wärme, Elektrizität. Aceton liefert, dem Lichte ausgesetzt, in wäßriger Lösung bei nicht völligem Luftabschluß Essigsäure und Ameisensäure, in zugeschmolzenem Gefäß dagegen ausschließlich Essigsäure und Methan (Ciamician, Silber, *B.* **36**, 1582). — Beim Durchleiten von Acetondämpfen durch ein hellrotglühendes Rohr entstehen CO, CH_4, C_2H_4, Wasserstoff, etwas Acetylen und eine Spur Naphthalin (Barbier, Roux, *Bl.* [2] **46**, 269). Beim Erhitzen mit Zinkstaub entstehen Wasserstoff, CO, C_2H_4 und etwas Acetylen (Jahn, *M.* **1**, 691). Beim Überleiten von Aceton über fein verteiltes Nickel oberhalb 240° bilden sich CO, CO_2, Methan, Äthan, etwas Äthylen und freier Kohlenstoff (Sabatier, Senderens, *A. ch.* [8] **4**, 474). Zersetzung bei hohen Temperaturen und Drucken in Gegenwart von Eisen: Ipatjew, *B.* **37**, 2979; *C.* **1904** II, 1020. Aceton zerfällt beim Überleiten über gefällte, unterhalb Rotglut entwässerte Tonerde bei 350° teilweise unter Bildung von CO_2, CO, Äthylen; z. T. tritt Kondensation zu Phoron ein (Senderens, *C. r.* **146**, 1212; *Bl.* [4] **3**, 824). — Zersetzung durch elektrische Schwingungen: Hemptinne, *Ph. Ch.* **25**, 292. Einw. der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: Berthelot, *C. r.* **126**, 674.

Oxydation. Beim Überleiten von Aceton über glühenden Ätzkalk entstehen Ameisen- und Essigsäure (übernommen aus 3. Aufl. dieses Handbuchs, Bd. I, S. 977). Dieselben Produkte erzeugt sehr leicht ein Gemenge von Ag_2O und Wasser bei 100° (Linnemann, *A.* **138**, 125 Anm.); ammoniakalische Silberlösung wird indessen von Aceton nicht reduziert. — Aceton wird bei Zimmertemperatur von Salpetersäure (D: 1,37) nicht angegriffen (Behrend, Schmitz, *A.* **277**, 313). Bei mehrmonatigem Stehen von Aceton mit verd. Salpetersäure entstehen Oxyisobuttersäure, Oxalsäure, CO_2, HCN und Essigsäure (Newbury, Orndorff, *Am.* **12**, 518; Hell, Kitrosky, *B.* **24**, 984). — Chromsäure oxydiert zu Essigsäure und CO_2 (Hercz, *A.* **186**, 259). — Gegen Permanganat ist reines und trocknes Aceton beständig (Sachs, *B.* **34**, 497). Durch Oxydation mit $KMnO_4$-Lösung entstehen bei Abwesenheit von KOH äquimolekulare Mengen Essigsäure und CO_2; bei Gegenwart von KOH wird dagegen im wesentlichen Oxalsäure gebildet (Denis, *Am.* **38**, 572) und nur bei ungenügender Menge des Oxydationsmittels Essigsäure und Ameisensäure (v. Cochenhausen, *J. pr.* [2] **58**, 451; Hercz, *A.* **186**, 259). Unter Umständen entsteht auch etwas Brenztraubensäure; in neutraler Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verläuft die Oxydation sehr langsam (Fournier, *Bl.* [4] **3**, 259). — 100 Teile Aceton liefern bei der Oxydation mit 2%igem Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung 21 Tle. Acetonsuperoxyd $(C_3H_6O_2)_2$, 33 Tle. Acetol und 75 Tle. Brenztraubensäure (Pastureau, *C. r.* **140**, 1592). Mit Sulfomonopersäure entsteht dasselbe Superoxyd (Baeyer, Villiger, *B.* **32**, 3626; **33**, 858), mit 50%igem Wasserstoffsuperoxyd (in Gegenwart von Säure) aber Tricycloacetonsuperoxyd (Wolffenstein, *B.* **28**, 2265; B., V., *B.* **33**, 859).

Reduktion. Aceton liefert beim Überleiten über reduziertes Nickel in Gegenwart von Wasserstoff bei 115—125° Isopropylalkohol in glatter Reaktion (Sabatier, Senderens, *C. r.* **137**, 302), desgleichen mit komprimiertem Wasserstoff bei 200° (Ipatjew, *C.* **1906** II, 86; s. a. *C.* **1907** II, 2035), desgl. ferner mit letzterem bei 250° in Gegenwart von Ni_2O_3 (Ipatjew, *B.* **40**, 1286). In Gegenwart von Eisen werden bei 400° durch komprimierten Wasserstoff bis 25% Isopropylalkohol gebildet (I., *B.* **40**, 1271). Die Reaktion $C_3H_6O + H_2 = C_3H_7 \cdot OH$ ist umkehrbar und wird demnach durch einen von den Bedingungen abhängigen Gleichgewichtszustand begrenzt (vgl. I., *B.* **40**, 1272, 1278; *C.* **1907** II, 2035). — Durch

elektrolytische Reduktion in saurer oder alkal. Lösung entstehen Isopropylalkohol und Pinakon (ELBS, BRAND, *Z. El. Ch.* **8**, 783; MERCK, D. R. P. 113719, *C.* **1900** II, 794). — In Gegenwart von Wasser wird Aceton durch Natrium zu Isopropylalkohol und Pinakon reduziert (FRIEDEL, *A.* **124**, 327). Natrium wirkt auf entwässertes Aceton ohne Wasserstoffentwicklung. Verdünnt man aber das Aceton mit dem hundertfachen Volumen absoluten Äthers, so entweicht beim Eintragen von Natrium Wasserstoff, und es scheiden sich die Natriumverbindungen des Isopropylalkohols und Diacetonalkohols ab; gelöst bleibt „Natriumaceton" C_3H_5ONa (FREER, *A.* **278**, 122; vgl. BACON, FREER, *Am.* **38**, 367; *C.* **1907** I, 1568); doch wird dessen Existenz von TAYLOR (*Soc.* **89**, 1258) bestritten (s. a. DENIGÈS, *C. r.* **138**, 1607; DELACRE, *Bl.* [4] **5**, 884). Das FREERsche Natriumaceton liefert mit Chlorameisensäureester NaCl, Na_2CO_3, Alkohol, Pinakon, Kohlensäure-äthyl-isoacetonester $CH_2:C(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$ und Kohlensäure-äthyl-isomesityloxydester $C_6H_9\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$ (FREER, *A.* **283**, 381; vgl. BACON, FREER, *Am.* **38**, 367; *C.* **1907** I, 1568); Einw. von Benzoylchlorid auf Natriumaceton: F., *A.* **278**, 131; vgl. BACON, FREER, *Am.* **38**, 377; *C.* **1907** I, 1568. — Magnesiumamalgam reagiert mit 3 Mol. Aceton unter Bildung einer pulverigen Masse, die bei der Zersetzung mit Eiswasser Pinakon, beim Erhitzen im CO_2-Strom auf 250—300° Pinakolin neben Wasser, Aceton, Mesityloxyd und Isopropylalkohol liefert (COUTURIER, MEUNIER, *C. r.* **140**, 721; *Bl.* [3] **33**, 455).

Einwirkung von Halogenen. Die Einw. der Halogene auf Aceton führt zu Substitutionsprodukten (s. S. 653 ff.). Durch Chlorierung im zerstreuten Licht erhält man als Endprodukt asymm. Tetrachloraceton, während die Chlorierung im direkten Sonnenlicht bis zur Substitution aller Wasserstoffatome durchgeführt werden kann (vgl. CLOËZ, *A. ch.* [6] **9**, 145; weitere Zitate S. 653—657); Anwesenheit von Säuren beschleunigt die Aufnahme des Chlors in wäßr. Lösung (LAPWORTH, *Soc.* **85**, 33). Die Bromierung führt bis zum Pentabrom-aceton (MULDER, *J.* **1864**, 330; weitere Zitate S. 657—659); in verd. wäßr. Lösung greift Brom das Aceton nur sehr langsam an, wesentlich schneller aber bei Gegenwart von Säuren oder Alkalien (LAPWORTH, *Soc.* **85**, 33). Die Jodierung führt zum symm. Dijodaceton (VÖLKER, *A.* **192**, 90); Dynamik der Reaktion mit Jod: DAWSON, LESLIE, *Soc.* **95**, 1860. Bei Behandlung des Acetons mit überschüssigen alkalischen Halogenisierungsmitteln findet Spaltung der primär entstandenen Substitutionsprodukte statt. So entsteht aus Aceton mit Chlorkalk Chloroform (LIEBIG, *A.* **1**, 199), mit Bromkalk Bromoform (DUMAS, *A. ch.* [2] **56**, 120), mit Brom und Natronlauge in sehr starker Verdünnung Tetrabrommethan (WALLACH, *A.* **275**, 149), mit Jod und Alkali Jodoform (LIEBEN, *A. Spl.* **7**, 226).

Einwirkung von Salpetersäure, salpetriger Säure und Stickoxyd. Rote, rauchende Salpetersäure erzeugt in erheblicher Menge Acetylmethylnitrolsäure $CH_3\cdot CO\cdot C(NO_2):N\cdot OH$ (BEHREND, SCHMITZ, *A.* **277**, 313); über die außerdem entstehenden Produkte vgl. ferner: APETZ, HELL, *B.* **27**, 939. Mit salpetriger Säure bei 30° entsteht ein Öl $[(CH_3)_2C(O\cdot NO_2)\cdot C(:NOH)\cdot CO\cdot CH_3?]$, welches bei der Zers. mit HCl Chlorisonitrosoaceton $CH_3\cdot CO\cdot CCl:NOH$ liefert (SANDMEYER, *B.* **20**, 639). Mit Isoamylnitrit und Salzsäure entsteht Isonitroso-aceton (CLAISEN, *B.* **20**, 252; CL., MANASSE, *B.* **22**, 526). Bei der Einw. von Isoamylnitrit und HCl in Alkohol entsteht als Hauptprodukt eine unter 25 mm Druck bei 140—142° siedende Substanz, welche von KISSEL (*C.* **1900** II, 723) für den Isoamyläther des Acetylcarbinols gehalten wird. Beim Einleiten von Stickoxyd in ein Gemisch von Aceton und alkoholischem Natriumäthylat entsteht ein sehr unbeständiges Natriumsalz des Diisonitraminoacetons, das beim Lösen in Wasser in Essigsäure und Methylen-diisonitramin sich spaltet (W. TRAUBE, *A.* **300**, 95).

Einwirkung von Quecksilberverbindungen. Durch Auflösen von Quecksilberoxyd in einer alkalisierten wäßr. Aceton-Lösung entsteht als primäres Produkt das lösliche Trimercuridiacetonhydrat $C_6H_{12}O_5Hg_3$ (S. 646), das durch weitere Einw. von Alkali in unlösliches Trimercuri-diacetonhydrat $(C_6H_{12}O_5Hg_3)_x$ (S. 646) übergeht (AULD, HANTZSCH, *B.* **38**, 2677; vgl. auch K. A. HOFMANN, *B.* **31**, 1908). Über additionelle Produkte aus Aceton mit Quecksilberoxyd und schwefelsaurem Quecksilberoxyd s. S. 646. Mit Quecksilbercyanid in alkalischer Lösung bildet sich eine Verbindung $C_5H_4ON_2Hg_2$ (MARSH, STRUTHERS, *Soc.* **87**, 1878). Beim Erhitzen mit Mercuriacetat auf 100° entsteht das Tetraacetat einer Verbindung $C_6H_{10}O_5Hg_4$ (SAND, GENSSLER, *B.* **36**, 3702).

Einwirkung von Schwefel- und Phosphor-Verbindungen. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in ein Gemisch von Aceton und konz. Salzsäure entsteht zunächst anscheinend monomolekulares Thioaceton $(CH_3)_2CS$ (E. BAUMANN, FROMM, *B.* **22**, 2593). Hauptprodukt ist schließlich Trithioaceton $(C_3H_6S)_3$ (B., F., *B.* **22**, 1035, 2595); daneben bildet sich etwas Tetrathiopenton $C_{15}H_{28}S_4$ (B., F., *B.* **22**, 1045). P_2S_5 erzeugt Duplothioaceton $(C_3H_6S)_2$ (WISLICENUS, *Z.* **1869**, 324; AUTENRIETH, *B.* **20**, 374). Gelbes Schwefelammonium liefert in der Kälte Duplodithioaceton $(C_3H_6S_2)_2$ (WILLGERODT, *B.* **20**, 2467).

Aceton verbindet sich mit Natriumhydrosulfit in Gegenwart von Alkalien (Höchster Farbw., D. R. P. 162875; *C.* **1905** II, 1206; s. auch D. R. P. 165808; *C.* **1906** I, 423; 180832; *C.* **1907** I, 855). Es gibt eine lose Verbindung mit schwefliger Säure $C_3H_6O + SO_2$ (Böss-

NECK, D. R. P. 47093; *B.* **22** Ref., 303). Mit sauren schwefligsauren Alkalien tritt es zu Additionsprodukten wie $(CH_3)_2C(OH)\cdot O\cdot SO_2Na$ zusammen (LIMPRICHT, *A.* **93**, 238); Geschwindigkeit der Bildung solcher Disulfit-Additionsprodukte: STEWART, *Soc.* **87**, 186; STEWART, BALY, *Soc.* **89**, 495.

Einw. von Phosphor auf Aceton vgl. ZEISE, *A.* **41**, 27; **43**, 67. Einw. von Phosphor und Jod auf Aceton: KANE, *Berzelius Jahresberichte* **19**, 586, 590. Einw. von Phosphoniumjodid: A. GIRARD, *A. ch.* [6] **2**, 56. — Beim Kochen einer Lösung von krystallisierter unterphosphoriger Säure in Aceton entstehen $\frac{(CH_3)_2C(OH)}{H}\!>\!PO\cdot OH$ (Oxyisopropyl-unterphosphorige Säure), $\frac{(CH_3)_2C(OH)}{(CH_3)_2C(OH)}\!>\!PO\cdot OH$ (Bis-oxyisopropyl-unterphosphorige Säure) und — durch Luftoxydation aus $(CH_3)_2C(OH)PHO\cdot OH$ gebildet — geringe Mengen $(CH_3)_2C(OH)\cdot PO(OH)_2$ (Oxyisopropyl-phosphinsäure) (MARIE, *C. r.* **133**, 219; *A. ch.* [8] **3**, 347, 371). Aceton liefert mit PCl_3 in Gegenwart von $AlCl_3$ Diacetonphosphorchlorür $C_6H_{10}O_2PCl$ (S. 648) (MICHAELIS, *B.* **17**, 1273; **18**, 898). PCl_5 erzeugt 2.2-Dichlorpropan und 2-Chlor-propen (FRIEDEL, *A.* **112**, 236); PBr_5 wirkt unter Bildung von 2.2-Dibrompropan (LINNEMANN, *A.* **138**, 125), das auch mit PCl_3Br_2 entsteht (FRIEDEL, LADENBURG, *Z.* **1868**, 48).

Einwirkung von Hydroxylamin, Hydrazinen usw. Durch Einw. von Hydroxylamin in kalter wäßr. Lösung entsteht Acetoxim (V. MEYER, JANNY, *B.* **15**, 1324). Gleichgewicht bei der Reaktion mit Hydroxylamin-hydrochlorid: LANDRIEU, *C. r.* **140**, 1392. Geschwindigkeit der Bildung des Oxims: STEWART, *Soc.* **87**, 410; ST., BALY, *Soc.* **89**, 491; vgl. ferner: PRATI, *G.* **24** II, 310; FRANCESCONI, MILESI, *G.* **32**, I, 425. Die Bildung aus 1 Mol.-Gew. Aceton und 1 Mol.-Gew. Hydroxylamin in $^n/_{40}$-wäßr. Lösung bei 0° wird durch Anwesenheit von NaOH annähernd proportional der Alkalikonzentration beschleunigt; steigende Mengen HCl beschleunigen ebenfalls sehr stark, bis die Anwesenheit von $^1/_2$ Mol. HCl erreicht ist, worauf bei weiterer Zunahme des HCl ein schneller Abfall der Geschwindigkeit eintritt (BARRETT, LAPWORTH, *Soc.* **93**, 85). Kinetik der Reaktion mit Hydroxylamin bei Gegenwart von Säuren, Basen und Salzen: ACREE, JOHNSON, *Am.* **38**, 308; s. a. A., *Am.* **39**, 300. — Aceton reagiert mit einer aus Kaliumcyanat und salzsaurem Hydroxylamin in Wasser bei —10° hergestellten (N-oxy-harnstoff enthaltenden) Lösung unter Bildung von Dimethylketoncarbamidoxim $(CH_3)_2C\text{—}N\cdot CO\cdot NH_2$ (mit O-Brücke zwischen C und N) (CONDUCHÉ, *A. ch.* [8] **13**, 59). Über die Kondensation von Aceton mit β-substituierten Hydroxylaminen s.: BECKMANN, SCHEIBER, *A.* **355**, 235; SCHEIBER, WOLF, *A.* **357**, 25; SCHEIBER, *A.* **362**, 59; SCH., BRANDT, *A.* **362**, 67.

Durch Einw. von überschüssigem Hydrazin-hydrat auf Aceton entsteht Aceton-hydrazon (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] **44**, 543), während Hydrazin-hydrat beim Eintropfen in Aceton heftig unter Bildung von Dimethyl-ketazin reagiert (CURTIUS, THUN, *J. pr.* [2] **44**, 164). — Aceton bildet mit Phenylhydrazin das Phenylhydrazon $(CH_3)_2C:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ (REISENEGGER, *B.* **16**, 662; E. FISCHER, *A.* **236**, 126). Kinetik der Reaktion mit Phenylhydrazin bei Gegenwart von Säuren, Basen und Salzen: ACREE, JOHNSON, *Am.* **38**, 333.

Bildung von lockeren Additionsprodukten mit Halogenwasserstoffsäuren u. dgl. Aceton tritt bei tiefer Temperatur mit Halogenwasserstoffen zu additionellen Produkten zusammen. So wurden erhalten die Produkte C_3H_6O+HF und C_3H_6O+2HF (LANDOLF, *Bl.* [2] **40**, 302), $2C_3H_6O+5HCl$, C_3H_6O+HBr, $2C_3H_6O+HI$ (ARCHIBALD, MC INTOSH, *Soc.* **85**, 924). Wärmetönung bei der Einw. von verflüssigtem HBr: MC INTOSH, *C.* **1908** II, 571. Auch mit Salpetersäure und Chlorsulfonsäure wurden Additionsprodukte — $C_3H_6O+HNO_3$ und $2C_3H_6O+SO_3HCl$ — erhalten (MC INTOSH, *Am. Soc.* **27**, 1013). Mit Ferrocyanwasserstoffsäure tritt Aceton zu einem Produkt zusammen, das als feste Lösung anzusehen ist (MC INTOSH, *Am. Soc.* **30**, 1097; vgl.: BAEYER, *B.* **35**, 1206; CHRÉTIEN, GUINCHANT, *C. r.* **136**, 1675). Aceton bildet mit BF_3 eine Doppelverbindung, welche bei 35—40° schmilzt und sich bei 50° zersetzt: GASSELIN, *A. ch.* [7] **3**, 58.

Einwirkung von Cyanwasserstoff (Cyanhydrin-Reaktion u. dgl.). Aceton vereinigt sich mit Cyanwasserstoff zu α-Oxy-isobuttersäurenitril (URECH, *A.* **164**, 256; TIEMANN, FRIEDLÄNDER, *B.* **14**, 1970; ULTÉE, *B.* **39**, 1857). Bei längerem Belichten eines Gemisches von Aceton und 3,3°/₀iger wäßriger Blausäure entstehen Ammoniumoxalat, Dimethylhydantoin

$(CH_3)_2C\text{—}NH$
$|\qquad\qquad\quad >CO$, α-Oxyisobutyramid, α-Oxyisobuttersäure, α-Amino-isobuttersäure und
$CO\text{—}NH$

andere Produkte (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **38**, 1671; *R. A. L.* [5] **15** II, 529; *G.* **37** I, 297). Aceton liefert mit Ammoniumcyanid α-Aminoisobuttersäurenitril (GULEWITSCH, WASMUS, *B.* **39**, 1185). Beim Kochen von mit HCl gesättigtem Aceton mit KCN und Alkohol entstehen Mesitonsäure $C_7H_{12}O_3$ (Syst. No. 281), Mesitylsäure $C_8H_{13}O_3N$ (Syst. No. 3366) und das Nitril der Phoronsäure $C_{11}H_{18}O_5$ (Syst. No. 292) (PINNER, *B.* **14**, 1070; **15**, 576; ANSCHÜTZ, *B.* **26**, 827). Läßt man Salzsäure auf ein Gemisch von KCN, KCNO und Aceton einwirken, so entsteht Di-

methylhydantoin (URECH, *A.* 164, 264). Aceton liefert durch Reaktion mit KCN und schwefelsaurem Hydrazin das α-Hydrazo-isobutyronitril $(CH_3)_2C(CN)\cdot NH\cdot NH\cdot C(CN)(CH_3)_2$ (THIELE, HEUSER, *A.* 290, 22). Mit salzsaurem Anilin und KCN in Ligroin gibt es α-Anilinoisobuttersäurenitril $(CH_3)_2C(NH\cdot C_6H_5)\cdot CN$ (BUCHERER, GROLÉE, *B.* 39, 990).

Acetalisierung. Aceton reagiert mit Orthoameisensäureäthylester in Alkohol bei Gegenwart von Katalysatoren unter Bildung von Aceton-diäthylacetal (CLAISEN, *B.* 40, 3904, 3908, 3912). Aceton verbindet sich in Gegenwart von etwas Salzsäure mit mehrwertigen Alkoholen unter Wasseraustritt, z. B. mit Glycerin zu Aceton-glycerin $C_3H_5(OH)<\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}$ (E. FISCHER, *B.* 28, 1169), mit Mannit zu Triaceton-mannit (FISCHER, *B.* 28, 1167) usw. Mit Äthylmercaptan in Gegenwart von HCl entsteht Aceton-diäthylmercaptol (BAUMANN, *B.* 18, 887).

Alkylierung. Durch Erhitzen von Aceton mit Methyljodid und gepulvertem Ätzkali erfolgt Methylierung, als deren Endprodukt Pentamethylaceton erhalten wird (NEF, *A.* 310, 323).

Kondensation des Acetons für sich und mit Ammoniak.

Wasserentziehende Mittel wirken leicht auf Aceton ein, wobei zunächst Mesityloxyd und Phoron entstehen (FITTIG, *A.* 110, 23); auch Zinkdialkyle (BEILSTEIN, RIETH, *A.* 126, 245; PAWLOW, *A.* 188, 128) und Aluminiumchlorid (LOUISE, *Bl.* [2] 39, 522) reagieren in solcher Weise. Gewöhnlich bereitet man diese Verbindungen, indem man mit Chlorwasserstoffgas gesättigtes Aceton einige Wochen stehen läßt und die mit Wasser abgeschiedenen Chlorwasserstoff-Additionsprodukte des Mesityloxyds und Phorons mit Natronlauge behandelt (CLAISEN, *A.* 180, 4). Als Nebenprodukte entstehen hierbei Xyliton $C_{12}H_{18}O$ und eine Verbindung $C_{12}H_{20}O_2$ (?) (PINNER, *B.* 15, 589), ferner u. a. die Verbindungen $C_{15}H_{24}O_2$, $C_{18}H_{26}O$ (?) und Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{24}$ und $C_{21}H_{26}$ (?) bezw. $C_{18}H_{26}$ (?) (KNOEVENAGEL, BEER, *B.* 39, 3460).

Beim Destillieren von Aceton mit konz. Schwefelsäure geht Mesitylen C_9H_{12} über (KANE, *J. pr.* 15, 131). Als Nebenprodukte entstehen hierbei: Propylen, 1.2.3.5-Tetramethyl-benzol, Phoron, Mesityloxyd, Essigsäure, ein Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{24}$ (Kp: 280° bis 282°) und ein bei 183—185° siedendes Öl $C_{14}H_{22}O$ (D^{0}_{4}: 0,8865) (ORNDORFF, YOUNG, *Am.* 15, 255); Mesityloxyd und Phoron brauchen nicht als Zwischenprodukte bei Bildung des Mesitylens angesehen zu werden (CLAISEN, *A.* 180, 22; ORNDORFF, YOUNG, *Am.* 15, 249). Zur Einw. von Schwefelsäure auf Aceton vgl. ferner: KANE, *Berzelius Jahresberichte* 18, 479; 19, 581, 592; HLASIWETZ, *J.* 1856, 487; s. auch die Artikel Mesityloxyd, Phoron und Mesitylen. — Einw. von glasiger Phosphorsäure auf Aceton: KANE, *Berzelius Jahresberichte* 19, 589.

Auch beim Erwärmen mit Bortrifluorid wird Aceton in Kondensationsprodukte (Mesityloxyd, Phoron, Mesitylen, Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{24}$) verwandelt (GASSELIN, *A. ch.* [7] 3, 58). Mesityloxyd entsteht auch bei 2-tägigem Erhitzen von Aceton mit Acetanhydrid im Rohr auf 220—240° (MANNICH, HANCU, *B.* 41, 574; s. auch HANCU, *B.* 42, 1053). Durch Einw. von Platinchlorid auf Aceton entsteht eine krystallinische Verbindung von Platinchlorür mit Mesityloxyd (PRANDTL, K. A. HOFMANN, *B.* 33, 2981). Mit stark erhitztem Chlorzink in Berührung gibt Aceton Gase (wenig C_2H_4, C_3H_6), kein Mesitylen, aber Hexamethylbenzol (GREENE, *Bl.* [2] 32, 422); s. a. RAIKOW, *B.* 30, 905.

Bei der Kondensation von Aceton mit Alkali entsteht als primäres Produkt Diacetonalkohol; dieser Vorgang ist reversibel, es stellt sich daher ein Gleichgewicht zwischen Aceton und Diacetonalkohol her; die Kondensation und die Spaltung werden durch OH-Ionen katalytisch beschleunigt (KOELICHEN, *Ph. Ch.* 33, 129). Bei Abwesenheit von Feuchtigkeit wird Aceton beim Erhitzen mit reinem gebranntem Kalk im geschlossenen Rohr auf 105° bis 110° nicht verändert. Beim Erhitzen mit $Ca(OH)_2$ bildet sich ein Gleichgewicht von viel Aceton und wenig Diacetonalkohol, während bei der Einw. von CaO, das etwas $Ca(OH)_2$ enthält, ein Gemisch der höheren Kondensationsprodukte (Mesityloxyd, Phoron, Xylitone) entsteht. Läßt man $Ca(OH)_2$ in der Weise auf Aceton einwirken, daß das Reaktionsprodukt der weiteren Einw. des $Ca(OH)_2$ entzogen wird (SOXHLET-Apparat), so kann man eine sehr konz. Lösung von Diacetonalkohol in Aceton herstellen. Läßt man in der gleichen Weise (SOXHLET-Apparat) CaO, das etwas $Ca(OH)_2$ enthält, auf Aceton einwirken, so erhält man ein Reaktionsprodukt, das außer Aceton fast nur Mesityloxyd enthält (HOFFMANN, *Am. Soc.* 31, 722). Als Nebenprodukt bei der Kondensation mit gebranntem Kalk entsteht Isoacetophoron (BREDT, RÜBEL, *A.* 299, 165; vgl. FITTIG, *A.* 110, 32). Überführung von Aceton in Mesityloxyd mit Hilfe von Calciumcarbid: BODROUX, TABOURY, *Bl.* [4] 3, 829. Bei der Kondensation des Acetons durch Natriumäthylat in der Kälte entsteht zunächst nur Mesityloxyd, bei längerem Stehen Isoacetophoron, Xyliton und höher siedende Produkte (KERP, MÜLLER, *A.* 299, 194, 211), ferner α- und β-Isoxyliton (KNOEVENAGEL, BLACH, *B.* 39, 3453). Aceton gibt mit Natriumamid Isoacetophoron (Höchster Farbw., D. R. P. 134982; *C.* 1902 II, 1164); neben diesem entstehen hierbei Mesityloxyd und Xyliton (FREUND,

SPEYER, *B.* **35**, 2321); bei Gegenwart von Benzol entstehen Mesityloxyd, Phoron und Isoacetophoron (TITHERLEY, *Soc.* **81**, 1526).

Bei der Einw. von Ammoniak auf Aceton entstehen Diacetonamin, Triacetonamin, Triacetondiamin und Dehydrotriacetonamin (HEINTZ, *A.* **174**, 154, 166; **178**, 305; **183**, 276; **189**, 214; **203**, 336). Beim Erhitzen von Aceton mit festem Salmiak auf 265° entsteht etwas symm. Trimethylpyridin $(CH_3)_3C_5H_2N$ (RIEHM, *A.* **238**, 17). Beim Erhitzen mit Ammoniumformiat auf 210° entstehen eine Base $C_9H_{15}N$ und zwei Basen $C_{10}H_{19}N$ (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 337). Über die Einw. von NH_3 und H_2S auf Aceton vgl.: STÄDELER, *A.* **111**, 311. Bei dreiwöchigem Stehen von Aceton mit Schwefelkohlenstoff und Ammoniak entsteht Pinakolylthioharnstoff $\begin{matrix}(CH_3)_2C\text{—}NH\\ |\\ (CH_3)_2C\text{—}NH\end{matrix}\!\!>CS$ (HEILPERN, *M.* **17**, 244; s. ferner über die Einw. von CS_2 und NH_3 auf Aceton: HLASIWETZ, *A.* **76**, 294; MULDER, *A.* **168**, 229; HEINTZ, *A.* **201**, 106; **203**, 236). — Aceton liefert mit Methylamin Methyldiacetonamin und andere Basen (GÖTSCHMANN, *A.* **197**, 38), mit Dimethylamin nur Dimethyldiacetonamin (G., *A.* **197**, 27).

Aceton und metallorganische Verbindungen. Läßt man Methylmagnesiumjodid auf Aceton wirken und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser, so entsteht Trimethylcarbinol (GRIGNARD, *C.* **1901** II, 623; *A. ch.* [7] **24**, 469). Mit tertiärem Butylmagnesiumchlorid entsteht in gleicher Weise Pentamethyläthanol $(CH_3)_3C\cdot C(OH)(CH_3)_2$ (HENRY, *C. r.* **143**, 20). Mit dem aus 1.5-Dibrompentan und Mg in absol. Äther erhaltenen Reaktionsprodukt erhält man die Verbindung $(CH_3)_2C(OH)\cdot[CH_2]_5\cdot C(OH)(CH_3)_2$ (v. BRAUN, *C.* **1909** II, 1993), mit Acetylendimagnesiumbromid das Glykol $(CH_3)_2C(OH)\cdot C{:}C\cdot C(OH)(CH_3)_2$ (JOZITSCH, *Bl.* [3] **30**, 210). Aus Aceton, α-Brompropionsäureester und Zink erhält man bei Zersetzung des primären Produktes mit Wasser Trimethyl-äthylenmilchsäure $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (GILJAROW, Ж. **28**, 501; PERKIN, *Soc.* **69**, 1482), mit α-Bromisobuttersäureester und Zink erhält man analog Tetramethyl-äthylenmilchsäure (REFORMATSKI, PLESCONASSOW, *B.* **28**. 2839).

Weitere Beispiele für Umsetzungen des Acetons mit organischen Verbindungen. Aceton verbindet sich selbst bei 150° nicht mit Chloroform (WILLGERODT, *B.* **14**, 2455); setzt man aber dem Gemisch festes Ätzkali zu, so wird sofort Aceton-Chloroform $(CH_3)_2C(OH)\cdot CCl_3$ gebildet (W., *B.* **14**, 2451). Eine analoge Verbindung entsteht aus $CHBr_3$ und Aceton bei Einw. von Ätzkali (W., *B.* **14**, 2458; KOBOSEW, Ж. **36**, 247; *C.* **1904** I, 1643). Einw. von Ätzkali auf ein Gemisch von CCl_4 und Aceton: WILLGERODT, *B.* **14**, 2459. Einw. von Natrium auf ein Gemenge von Aceton und Chloroform: HARDY, *J.* **1863**, 330. — Beim Stehen von Aceton mit Formaldehyd und Kalkmilch bildet sich Anhydroenneaheptit (APEL, TOLLENS, *A.* **289**, 46). Mit Acetaldehyd tritt Aceton in Gegenwart von alkalischen Agenzien zu Methyl-acetonyl-carbinol $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ zusammen (CLAISEN, *B.* **25**, 3165; *A.* **306**, 324). — Mit Ameisensäureester kondensiert sich Aceton in Gegenwart von Natriumäthylat zum Natriumsalz des Oxymethylen-acetons (CLAISEN, STYLOS, *B.* **21**, 1144; vgl. CL., *A.* **281**, 308). Die Kondensation mit Essigsäureäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat oder metallischem Natrium führt zum Acetylaceton (CL., EHRHARDT, *B.* **22**, 1010). Mit Chloressigsäureäthylester in Gegenwart von Natriumamid gibt Aceton den β-Dimethylglycidsäureäthylester, $(CH_3)_2C\cdot CH\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$ (mit O-Brücke zwischen C und CH) (CLAISEN, *B.* **38**, 706). Bei der Kondensation von Aceton und Oxalsäureester entstehen je nach den Versuchsbedingungen Acetbrenztraubensäureäthylester (CLAISEN, STYLOS, *B.* **20**, 2188), Oxalyldiaceton (CL., ST., *B.* **21**. 1142), Acetondioxalester (CL., *B.* **24**, 116); s. a. DIELS, SIELISCH, MÜLLER, *B.* **39**, 1328. Aceton kondensiert sich mit Malonsäure bei Anwesenheit von Ammoniak zu β.β-Dimethylacrylsäure (KNOEVENAGEL, D. R. P. 162281; *C.* **1905** II, 726), in Gegenwart von Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure zu der Verbindung $\begin{matrix}(CH_3)_2C\text{—}CH\cdot CO_2H\\ O\text{—}CO\end{matrix}$ (MELDRUM, *Soc.* **93**, 599). Aceton gibt mit Cyanessigsäure in Gegenwart von Piperidin-hydrochlorid Isopropyliden-cyanessigsäure (KNOEVENAGEL, D. R. P. 162281; *C.* **1905** II, 726). Es kondensiert sich mit Cyanessigester bei Gegenwart von etwas Diäthylamin zu Isopropylidencyanessigester und Isopropyliden-bis-cyanessigester (KOMPPA, *B.* **33**, 3530). Mit Natriumcyanessigester in absolutem Alkohol auf dem Wasserbade gibt es 1.1.5-Trimethyl-2.6-dicyancyclohexadien-(2.4)-ol-(3)-carbonsäure-(6)-äthylester (GARDNER jun., HAWORTH, *Soc.* **95**, 1958). Mit Cyanessigester und Ammoniak kondensiert es sich zu gem.-Dimethyl-dicyanglutarimid (GUARESCHI, GRANDE, *C.* **1899** II, 439), mit Cyanessigester und aliphatischen Aminen zu analog zusammengesetzten Verbindungen (GUARESCHI, *C.* **1901** I, 578). Die Kondensation von Aceton mit Bernsteinsäureester durch Natriumäthylat führt zur Teraconsäure und zur Tetramethylfulgensäure (STOBBE, *B.* **26**, 2314; **38**, 3676. Aceton reagiert

mit Alkyloxyacetonitrilen RO·CH$_2$·CN in Alkohol in Gegenwart von Natrium unter Bildung von Verbindungen RO·CH$_2$·C(:NH)·CH$_2$·CO·CH$_3$ (D. Gauthier, *A. ch.* [8] 16, 325, 332).

Mit Phenylacetylen in Gegenwart von KOH verbindet sich Aceton zu Dimethyl-phenyl-äthinyl-carbinol C$_6$H$_5$·C⋮C·C(CH$_3$)$_2$·OH (Skosarewski, *C.* 1905 II, 1018). Über die Einw. von aromatischen Nitrokörpern auf Aceton bei Gegenwart von Natrium-Alkoholat vgl.: Reissert, *B.* 37, 831. — Durch Kondensation von Benzaldehyd mit Aceton bei Gegenwart von Natronlauge entstehen Benzalaceton (Claisen, *A.* 223, 138) und Dibenzalaceton (Cl., *A.* 223, 141), mit Benzaldehyd und Anilin Triphenylpiperidin (C. Mayer, *Bl.* [3] 33, 498) und als Nebenprodukt die Verbindung C$_{23}$H$_{21}$ON = C$_6$H$_5$·NH·CH(C$_6$H$_5$)·CH$_2$·CO·CH:CH·C$_6$H$_5$ (?) (Petrenko-Kritschenko, *B.* 42, 3694). Aceton gibt mit o-Phthalaldehyd in Gegenwart von KOH β-Acetyl-α-hydrindon (Thiele, Falk, *A.* 347, 118). — Beim Erhitzen mit Benzoylchlorid bleibt Aceton unverändert: Lees, *Soc.* 83, 146. Es gibt mit Phenylpropiolsäureester in Gegenwart von trocknem Natriumalkoholat in absol.-äther. Suspension 6-Methyl-2-phenyl-4-pyron (Ruhemann, *Soc.* 93, 433).

Physiologisches Verhalten: Aceton, subkutan eingespritzt, wird zum Teil vom tierischen Organismus verbrannt, zum Teil durch Lunge und Harn ausgeschieden (Geelmuyden, *H.* 23, 433). Über seine Wirkung s. ferner: S. Fränkel, Die Arzneimittelsynthese, 3. Aufl. [Berlin 1912], S. 105, 475; E. Abderhalden, Biochemisches Handlexikon [Berlin 1911], Bd. I$_2$, S. 794.

Verwendung, Nachweis, Prüfung, quantitative Bestimmung.

Verwendung. Aceton dient in der Technik zum Gelatinieren von Nitrocellulose, zur Darstellung von Chloroform, Jodoform, Sulfonal, Jonon, als Lösungsmittel für Acetylen. Im Laboratorium benutzt man es zuweilen als Krystallisations- oder Trennungsmittel, ferner als Lösungsmittel für Oxydationen mit Kaliumpermanganat (s. S. 638).

Verwendung zur Herstellung von Dauerhefe: Albert, D. R. P. 135535; *C.* 1902 II, 1285.

Ein beständiges Produkt, das aus Aceton beim Eindampfen mit Natriumhydrosulfitlösung und Ammoniak entsteht, ist als Reduktionsmittel beim Färben in der Küpe verwendbar (Höchster Farbw., D. R. P. 165808; *C.* 1906 I, 423).

Nachweis. Zur qualitativen Prüfung auf Aceton verwendet man vielfach Farbenreaktionen, die aber zumeist Gruppenreaktionen auf Verbindungen mit dem Komplex — CH$_2$·CO — darstellen und deshalb für Aceton allein nicht charakteristisch sind. Hierher gehört die rote Färbung, die Aceton mit Nitroprussidnatrium bei Gegenwart von Alkali gibt (v. Bittò, *A.* 267, 372). Man kann das Alkali durch Ammoniak ersetzen, während man gleichzeitig etwas festes Ammonsalz (nicht das Oxalat oder Nitrat) hinzusetzt; es entsteht dann eine permanganatrote Färbung (Rothera, *C.* 1909 I, 402). Primäre Amine liefern intensive Rotviolettfärbung, sekundäre und tertiäre eine orangerote Färbung (Rimini, *C.* 1898 II, 133). Bei dem Nachweis mit Nitroprussidnatrium darf die charakteristische Färbung nach Übersättigen mit Essigsäure nicht verschwinden (Barth, *C.* 1905 II, 1117). — Aceton gibt, mit Vanillin und Salzsäure erhitzt, eine im auffallenden Licht grüne, im durchfallenden Licht rote, zuletzt violette Färbung (Rosenthaler, *Fr.* 44, 292; Kutscherow, *Fr.* 44, 622), mit m-Dinitrobenzol und Alkali eine violettrote Färbung (v. Bittò, *A.* 269, 378). Farbenreaktion mit aromatischem m-Diamin-hydrochlorid: v. Bittò, *Fr.* 36, 369, mit fuchsin-schwefliger Säure: Chautard, *Bl.* [2] 45, 85. Auch die Bildung von Indigo aus Aceton und o-Nitrobenzaldehyd in alkalischer Lösung kann zur Identifizierung benutzt werden (Penzoldt, *Fr.* 24, 149).

Zum Nachweis des Acetons wird ferner die Jodoform-Reaktion von Lieben (*A.* Spl. 7, 226) benutzt. Man versetzt die Flüssigkeit mit Kalilauge und Jod, wobei Jodoform ausfällt. Um Verwechslung mit Alkohol auszuschließen (vgl. dazu S. 306) verwendet man Ammoniak und eine Lösung von Jod in NH$_4$I (Gunning, *Fr.* 24, 147).

Zum sicheren Nachweis ist die Überführung in charakterische Aceton-Derivate vorzunehmen, z. B. in das bei 112° schmelzende Dibenzalaceton (Claisen, *A.* 223, 143; Vorländer, Hobohm, *B.* 29, 1840). Nachweis durch Überführung in Acetonsuperoxyd: Baeyer, Villiger, *B.* 33, 125; durch Überführung in Brom-nitroso-propan: Piloty, Stock, *B.* 35, 3100.

Weitere Methoden. Gießt man eine acetonhaltige Flüssigkeit in Sublimatlösung, die vorher mit alkoholischem Kali bis zu stark alkalischer Reaktion versetzt worden ist, und schüttelt stark um, so ist die filtrierte Lösung quecksilberhaltig (Nachweis durch SnCl$_2$ oder Schwefelammonium), weil Aceton in Gegenwart von Kali HgO löst (Reynolds, Gunning, *Fr.* 24, 148). Nachweis mittels Mercurisulfats: Denigès, *C. r.* 127, 963; *Bl.* [3] 21, 241; *A. ch.* [7] 18, 400; Oppenheimer, *B.* 32, 986; *C.* 1899 II, 888. Aceton gibt (in wäßr. Lösung) nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure beim Erwärmen mit Kupfersulfat und Jod-Jodkalium-Lösung einen grauweißen, Jod und Kupfer in organischer Bindung enthaltenden

Niederschlag (STERNBERG, *C.* 1901 I, 1270). Wird eine neutrale acetonhaltige Lösung mit Eiweiß (Pepton), Jod-Jodkalium-Lösung und überschüssigem NH_3 versetzt, so bildet sich ein gelblicher, aus feinen Nadeln oder Fäden bestehender Niederschlag (BARDACH, *Ch. Z.* 33, 570).

Mikrochemischer Nachweis: BEHRENS, *Ch. Z.* 26, 1152.

Nachweis von Aceton in (gereinigtem) Holzgeist. Man versetzt einige Tropfen des Holzgeistes mit verdünnter Sodalösung und dann mit einer Spur Permanganatlösung; gleichzeitig wird ein Parallelversuch mit reinem Holzgeist ausgeführt. In Gegenwart von Aceton erfolgt bald eine Reduktion der Permanganatlösung (BAEYER, *A.* 245, 149). — Nachweis von Aceton in Alkohol: HAMBERGER, *C.* 1905 II, 1462. Nachweis von Aceton in spiritushaltigen Arzneimitteln: ZIEGLER, *C.* 1905 II, 1280, 1463; E. SCHMIDT, GAZE, *Ar.* 243, 555.

Unterscheidung des Acetons von anderen Ketonen durch die Reaktion mit Vanillin-Schwefelsäure: KUTSCHEROW, *Fr.* 44, 623.

Zum Nachweis von Aceton im Harn dienen die GUNNINGsche Modifikation (s. S. 643) der LIEBENschen Jodoform-Reaktion (NOBEL, *Fr.* 24, 147; WEITBRECHT, *C.* 1909 I, 794), die Reaktion mit Nitroprussidnatrium, welche von Kreatinin bei bestimmter Ausführungsart nicht gegeben wird (ROTHERA, *C.* 1909 I, 402; s. a. NOBEL, *Fr.* 24, 148; v. JAKSCH, *Fr.* 24, 150) und auch zur Unterscheidung von Aceton und Acetessigsäure dienen kann (RIMINI, *C.* 1898 II. 133), ferner die Reaktionen mit Vanillin-Salzsäure (ROSENTHALER, *Fr.* 44, 292) und mit o-Nitrobenzaldehyd (PENZOLDT, *Fr.* 24, 149; v. JAKSCH, *Fr.* 24, 150). Siehe auch über den Nachweis im Harn: STUDER, *C.* 1898 I, 1152; VOURNASOS, *Bl.* [3] 31, 137. Kritische Untersuchung über die Brauchbarkeit der verschiedenen Methoden: BOHRISCH, *P. C. H.* 48, 181, 206, 220, 245, 397. Ausführliches über den Nachweis von Aceton in physiologischen Flüssigkeiten s. in ABDERHALDENs Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. III [Berlin und Wien 1910], S. 907 ff., Bd. V [1911], S. 197.

Prüfung. Das zur Pulverfabrikation dienende Aceton muß wasserhell und klar sein, mit destilliertem Wasser mischbar, ohne eine Trübung zu geben; es muß völlig neutral sein, darf nicht mehr als 0,1% Aldehyd enthalten (Bestimmung mit ammoniakalischer Silberlösung). Bei der Destillation müssen 95% bis 58° übergehen. Die jodometrische Bestimmung des Gehaltes darf nicht weniger als 98% ergeben (s. F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. I [Berlin-Wien 1914], S. 111). Über den Nachweis von Aldehyd s. ferner VILLIERS, FAYOLLE, *C. r.* 119, 75. Wasser erkennt man durch geglühte Pottasche, die mit Aceton nicht feucht werden darf, oder mittels Petroläthers (Kp: 40—60°), der sich mit Aceton klar mischen muß. Methylalkohol läßt sich in Aceton durch Überführung in seinen Borsäureester quantitativ bestimmen (BABINGTON, *C.* 1907 I, 1641).

Quantitative Bestimmung: Man bestimmt das Aceton meist durch Methoden, welche darauf beruhen, daß 1 Mol. Aceton durch 6 Atome Jod bei Anwesenheit von Alkali in 1 Mol. Jodoform übergeführt wird. Dem ursprünglich von KRÄMER (*B.* 13, 1002) ausgearbeiteten gravimetrischen Verfahren (vgl. dazu: HINTZ, *Fr.* 27, 183; VIGNON, *Bl.* [3] 3, 597) werden jetzt titrimetrische Methoden vorgezogen. Unter Benutzung einer von MESSINGER (*B.* 21, 3366) herrührenden Methode wird z. B. für das zur Pulverfabrikation dienende Aceton nach folgender Vorschrift verfahren: 2 g Aceton werden mit Wasser zu $^1/_2$ l verdünnt; man versetzt 10 ccm der Lösung mit 25 ccm n-Alkalilauge und 50 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung; nach ca. 15 Minuten gibt man überschüssige n-Schwefelsäure (26 ccm) hinzu und titriert das unverbrauchte Jod mit $^n/_{10}$-Natriumhyposulfitlösung zurück (vgl. ULLMANNs oben zitierte Enzyklopädie, Bd. I, S. 112). — ROBINEAU, ROLLIN (*Fr.* 33, 87) titrieren die mit KI und Natronlauge versetzte Acetonlösung mit NaClO bis zum Auftreten von freiem Jod; weitere Ausarbeitung dieses Verfahrens: SQUIBB, *Am. Soc.* 18, 1073; KEBLER, *Am. Soc.* 19, 316. — Über Bestimmung durch Umwandlung in Bromoform s. AULD, *C.* 1906 I, 1054.

Weitere Methoden: Man versetzt die Acetonlösung mit einem 3—4-fachen Überschuß an titriertem $NaHSO_3$ und titriert nach 30-stündigem Stehen mit Jodlösung zurück; je 1 Mol. verbrauchtem Disulfit entspricht 1 Mol. Aceton (JOLLES, *B.* 39, 1306). — Man bindet Aceton an Phenylhydrazin und zersetzt den Überschuß des letzteren durch heiße FEHLINGsche Lösung. Der quantitativ entwickelte Stickstoff wird gemessen. Aus dem Ergebnis berechnet man die Menge des nicht vom Aceton gebundenen Phenylhydrazins, woraus dann diejenige des entstandenen Acetonphenylhydrazons und damit des angewandten Acetons folgt (STRACHE, *M.* 12, 530; 13, 313). — Bestimmung des Acetons durch Fällung mit Mercurisulfat in saurer Lösung: DENIGÈS, *C. r.* 127, 963; *A. ch.* [8] 12, 400; s. dazu: ZETSCHE, *P. C. H.* 44, 505; HEIKEL, *Ch. Z.* 32, 75. — Bestimmung auf colorimetrischem Wege: KIESEL, *C.* 1908 II, 516.

Bestimmung von Aceton im Holzgeist. 1—2 ccm des Holzgeistes werden in einer Stöpselflasche mit 20—30 ccm Kalilauge (56 g KHO in 1 l Wasser) geschüttelt, dann tröpfelt man 20—30 ccm $^n/_5$-Jodlösung hinzu, schüttelt $^1/_4$—$^1/_2$ Min. lang, gießt ebensoviel Kubikzentimeter Salzsäure (spez. Gew.: 1,025) hinzu wie Kalilauge, versetzt mit Stärke und titriert das freie Jod mit $^n/_{10}$-Natriumhyposulfitlösung (MESSINGER, *B.* 21, 3368). Bemer-

kungen zu diesem Verfahren: COLLISCHONN, *Fr.* **29**, 563; GEELMUYDEN, *Fr.* **35**, 503; KLAR, *Fr.* **35**, 595; ARGENSON, *Bl.* [3] **15**, 1057; VAUBEL, SCHEUER, *Z. Ang.* **18**, 214; KEPPELER, *Z. Ang.* **18**, 464; VAUBEL, *Z. Ang.* **18**, 656; FRESENIUS, GRÜNHUT, *Fr.* **44**, 197. Zur Bestimmung von Aceton im Holzgeist vgl. auch ZETZSCHE, *P. C. H.* **44**, 505.

Bestimmung von Aceton im Alkohol: ZETZSCHE, *P. C. H.* **44**, 505; KUTSCHEROW, *Fr.* **44**, 622; SY, *Am. Soc.* **29**, 786. Bestimmung im (mit Holzgeist) denaturierten Spiritus: VIGNON, *Bl.* [3] **5**, 748; VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *R.* **22**, 434; **24**, 33.

Bestimmung von Aceton im Harn durch Überführung in Jodoform vgl. z. B.: BORCHARDT, *B. Ph. P.* **8**, 62; ARGENSON, *Bl.* [3] **15**, 1055. Bestimmung mittels Mercurisulfats: DENIGÈS, *C. r.* **127**, 963; *Bl.* [3] **21**, 241; *A. ch.* [7] **18**, 400; OPPENHEIMER, *B.* **32**, 986; MONIMART, *C.* **1907** II, 2087. Bestimmung als p-Nitrophenylhydrazon: DE GRAAFF, *C.* **1907** II, 101. Gasvolumetrische Bestimmung: RIEGLER, *Fr.* **40**, 94. Bestimmung neben Acetessigsäure im diabetischen Harn durch Abtreiben des Acetons, das in alkoholische Jodlösung eingeleitet wird, mittels eines Luftstromes: O. FOLIN, *C.* **1907** II, 431. — Ausführliches über die quantitative Bestimmung des Acetons im Harn, im Blut, in Organen und in der Atemluft findet sich in ABDERHALDENS Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. III [Berlin und Wien 1911], S. 912 ff.

Additionelle Verbindungen des Acetons.

Hydrate. Nach VARENNE, GODEFROY (*C. r.* **138**, 991) bildet Aceton folgende Hydrate: $C_3H_6O+3H_2O$, $C_3H_6O+4H_2O$, $C_3H_6O+8H_2O$ und wahrscheinlich noch $C_3H_6O+34H_2O$.

Verbindungen des Acetons mit Sauerstoff, mit Halogenen und mit anorganischen Säuren.

Dimolekulares Acetonsuperoxyd $C_6H_{12}O_4 = (CH_3)_2C\!<\!\begin{smallmatrix}O\cdot O\\ O\cdot O\end{smallmatrix}\!>\!C(CH_3)_2$ (?). *B.* Man verreibt 25 g Kaliumpersulfat mit 27,5 g konz. Schwefelsäure, gibt nach 10 Minuten 75 g gepulvertes Kaliumsulfat hinzu, verreibt, bis ein trocknes Pulver entstanden ist, und fügt letzteres (trocknes „CAROsches Reagens") auf einmal bei 10° unter Kühlung zu einer Lösung von 5 g Aceton in 40 g Äther (BAEYER, VILLIGER, *B.* **32**, 3632; **33**, 858). Durch Oxydation von Aceton mit 2%igem Wasserstoffsuperoxyd in schwefelsaurer Lösung, neben Acetol und Brenztraubensäure (PASTUREAU, *C. r.* **140**, 1592). Durch Einw. von Wasser auf Mesityloxyd-ozonid, neben Methylglyoxal und H_2O_2 (HARRIES, TÜRK, *B.* **38**, 1631). Durch Zers. des Phoron-diozonids mit Wasser, neben Mesoxaldialdehyd (H., T.) — Prismen (aus Essigester). F: 132—133° (B., V.), 131,5° (P.). Sehr flüchtig mit Wasser- und Äther-Dämpfen. Schwer löslich in Wasser. Explodiert heftig beim Schlag und beim Reiben (B., V.). — Geht bei der Hydrierung in der Kälte mittels eines Gemisches von Zink- und Eisenfeile in Gegenwart von Natronlauge, ebenso beim Erhitzen mit 10%iger Schwefelsäure im Rohr auf 100° glatt in Aceton über. Liefert bei direkter Bromierung im Rohr bei 100° ein Gemisch bromierter Acetone (P., *C. r.* **140**, 1592; *Bl.* [4] **5**, 226).

Tricycloacetonsuperoxyd $C_9H_{18}O_6 = (CH_3)_2C\!<\!\begin{smallmatrix}O\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot O\\ \vdots\\ O\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot O\end{smallmatrix}$ (?). *B.* Bei vierwöchigem Stehen eines unter Kühlung bereiteten Gemisches von 11,6 g Aceton mit 13,6 g Wasserstoffsuperoxyd-Lösung von 50% und einem Tropfen Phosphorsäure (WOLFFENSTEIN, *B.* **28**, 2267; D. R. P. 84953, *B.* **29** Ref., 195). Entsteht augenblicklich, wenn man zu einer Mischung von etwa gleichen Gewichten H_2O_2-Lösung von 50% und Aceton konz. Salzsäure unter Kühlung gibt (BAEYER, VILLIGER, *B.* **33**, 859). — Krystalle (aus Äther). F: 94—95° (B., V., *B.* **32**, 3632). Unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, leicht löslich in Benzol usw. Flüchtig. Sehr explosiv. Wird von Essigsäureanhydrid nicht verändert. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Aceton und H_2O_2.

Verbindung von Aceton mit Chlor $C_3H_6O+Cl_2$. Weiße Krystalle. F: —53°. (MC INTOSH, *Soc.* **87**, 790).

Verbindung mit Brom $C_3H_6O+Br_2$ (LINNEMANN, *A.* **125**, 110; MC INTOSH, *Soc.* **87**, 790).

Verbindungen mit Halogenwasserstoffsäuren s. o. S. 640.

Verbindung mit Chlorsulfonsäure s. o. S. 640.

Verbindung mit Salpetersäure s. o. S. 640.

Verbindungen von Aceton mit Metalloxyden und mit Metallsalzen.

Verbindung C_3H_6O+KOH. Krystallinisch. Unbeständig (VAUBEL, *J. pr.* [2] **43**, 599).

Verbindung $C_3H_6O+MgBr_2$. *B.* Bei der Einw. von Aceton auf das Diätherat des Magnesiumbromids (B. MENSCHUTKIN, *C.* **1906** II, 1838; **1907** I, 1742; *Z. a. Ch.* **53**, 28). — F: 92°; Löslichkeit in Aceton: B. M. — Verdrängung des Acetons durch andere organische Verbindungen: M., *C.* **1908** I, 1039; *Z. a. Ch.* **62**, 47.

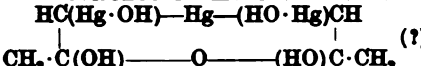
Verbindung $C_3H_6O + MgI_2$. *B.* Bei der Einw. von Aceton auf das Diätherat des Magnesiumjodids (B. M., *C.* 1906 II, 1838; 1907 I, 1742; *Z. a. Ch.* 53, 28). Durch allmähliches Eintragen der berechneten Menge Jod in ein Gemisch von Magnesiumpulver mit überschüssigem Aceton und Erwärmen der Masse auf dem Wasserbade, bis Lösung erfolgt ist (THOMAS, *C. r.* 144, 378). — Gelbe Krystallkrusten (TH.). F: 106,5°. Löslichkeit in Aceton: B. M. Luftbeständig; verliert beim Erhitzen leicht Jod. Scheidet in Berührung mit Wasser die Hälfte des Magnesiums als $Mg(OH)_2$ ab (TH.). Verdrängung des Acetons durch andere organische Verbindungen: B. M., *C.* 1908 I, 1039; *Z. a. Ch.* 62, 47.

Verbindung $C_3H_6O + CaCl_2$. *B.* Gepulvertes $CaCl_2$ und Aceton werden zuerst breiig, erwärmen sich dann und bilden eine trockene Masse, die bei 100° nichts abgibt (HLASIWETZ, *J.* 1850, 394). Erst auf Zusatz von Wasser läßt sich bei 80—83° Aceton abdestillieren.

Verbindung mit Bortrifluorid s. o. S. 640.

Verbindung $9C_3H_6O + 2NaI + CdI_2$. Farblose zerfließliche Prismen (CAMBI, *G.* 39 I, 366).

Lösliches Trimercuridiacetonhydrat $C_6H_{12}O_5Hg_3$ =



(?). *B.* Das aus 20 g Quecksilberchlorid gefällte, ausgewaschene Mercurioxyd schüttelt man mit einer Lösung von 6 ccm Aceton in 100 bis 150 ccm Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Barytwasser, bis alles gelöst ist. Dann fällt man den Baryt durch CO_2, entfernt überschüssige CO_2 durch einen Luftstrom und dampft die filtrierte Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein (AULD, HANTZSCH, *B.* 38, 2680). — Klebrige, sirupöse Masse, in viel Wasser löslich. Die Lösung ist schwach alkalisch und sehr schwach leitend. Bei der Einw. von Alkali und auch bei bloßer Belichtung erfolgt Bildung des polymeren, unlöslichen Trimercuridiacetonhydrats $(C_6H_{12}O_5Hg_3)_x$ (s. u.). Die Lösung des wasserlöslichen Trimercuridiacetonhydrats reagiert nicht mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin. Halogenwasserstoffsäuren fällen daraus die Trimercuridiacetonhaloide $C_6H_{10}O_3Hg_3Hlg_2$. Brom erzeugt $HgBr_2$ und asymm. Dibromaceton. Konz. Halogenwasserstoffsäuren sowie alle Sauerstoffsäuren bewirken Zerfall in Aceton und Quecksilbersalz. Intensive Einw. von Alkalien führt zur Spaltung in Wasser, Aceton und Acetonmercarbid $CH_3 \cdot CO \cdot C(Hg \cdot OH)Hg_2O$ (s. u.). Das Trimercuridiacetonhydrat ist noch giftiger als Sublimat. — Trimercuridiacetonsalze: Chlorid $C_6H_{10}O_3Hg_3Cl_2$. Farbloses Pulver. F: ca. 110°. Leicht löslich in Pyridin, Anilin, sehr wenig in Wasser, schwer in Alkohol. — $C_6H_{10}O_3Hg_3Cl_2 + PtCl_4$. Gelblichbrauner Niederschlag. Verpufft bei 178°. Sehr wenig löslich. — Bromid $C_6H_{10}O_3Hg_3Br_2$. Weiße Nadeln (aus Pyridin und Wasser). F: 127°. Leicht löslich in Pyridin, heißem Alkohol, Äther, sehr wenig in Wasser. — Jodid $C_6H_{10}O_3Hg_3I_2$. *B.* Man versetzt die Lösung der Base erst mit KI und dann mit verd. Essigsäure. Nadeln (aus Pyridin und Wasser). F: 104°. Ziemlich löslich in Alkohol, Äther, fast unlöslich in Wasser. — Pikrat $2C_6H_{12}O_5Hg_3 + C_6H_3O_7N_3 + 6H_2O$. Gelbe Krystalle, ziemlich löslich in heißem Wasser.

Acetonmercarbid $C_3H_4O_2Hg_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C(Hg \cdot OH)Hg_2O$. *B.* Durch Einw. von Alkalien auf Trimercuridiacetonhydrat (AULD, HANTZSCH, *B.* 38, 2679, 2683). — Weiß; unlöslich.

Unlösliches Trimercuridiacetonhydrat $(C_6H_{12}O_5Hg_3)_x$. *B.* Man versetzt Aceton mit Sublimat und schwacher Kalilösung, dialysiert die filtrierte Flüssigkeit und fällt die im Dialysator zurückbleibende Lösung mit Essigsäure (REYNOLDS, *Z.* 1871, 254). Entsteht auch beim Auflösen von HgO in Aceton (KUTSCHEROW, *B.* 17, 20). Aus dem wasserlöslichen Trimercuridiacetonhydrat (s. o.) durch Einw. von Alkalien oder durch Belichtung (AULD, HANTZSCH, *B.* 38, 2683). — Gelatinöser Niederschlag, der beim Trocknen harzig wird. Die Lösung des Körpers gelatiniert auch beim Erhitzen oder Stehen. Wird durch HCl in Aceton und $HgCl_2$ zerlegt (R.). Wird durch heiße Alkalien in Aceton und Acetonmercarbid zerlegt (A., H.).

Verbindung $C_3H_6O + 2HgO$. *B.* Man versetzt eine wäßr., Aceton enthaltende Mercuriacetat-Lösung bei etwa 0° langsam mit Natronlauge, bis sich das anfangs ausfallende HgO wieder gelöst hat und überläßt die Lösung sich selbst (LASSERRE, *C.* 1905 II, 1125). — Gelbliches amorphes Pulver. Verpufft beim Erhitzen an der Luft. Unlöslich in Wasser. Zeigt in salzsaurer Lösung die Eigenschaften eines Mercurisalzes.

Verbindung $3C_3H_6O + 5HgO + 5HgSO_4$. *B.* Durch Einw. von Aceton auf konz. Mercurisulfatlösung (BILLMANN, *B.* 35, 2584). — Krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser, Alkohol. — Verhält sich gegen NaOH, NaCl und KI wie die Verbindung $C_3H_6O + 3HgO + 2HgSO_4$ (s. u.).

Verbindung $C_3H_6O + 3HgO + 2HgSO_4$. *B.* Beim Kochen von 1 ccm Aceton mit 250 ccm einer Lösung von 5 g HgO in 20 g H_2SO_4 und 100 ccm H_2O (DENIGÈS, *C. r.* 126, 1870; *A. ch.* [7] 18, 399). — Weiße krystallinische Verbindung, löslich in Salzsäure. — Durch H_2S wird das Aceton regeneriert (D.). Wird von Natronlauge nicht zersetzt, von NaCl oder KI dagegen unter Abscheidung von Quecksilber gespalten (BILLMANN, *B.* 35, 2584).

Verbindung $2C_3H_6O+5HgCl_2+2NH_4Cl+2(NH_2\cdot OH+HCl)$. Nadeln. Verliert bei 50° Aceton (GRIGOROWITSCH, *C.* 1906 I, 743).

Verbindung $2C_3H_6O+ThCl_4$ (ROSENHEIM, SAMTER, DAVIDSOHN, *Z. a. Ch.* 35, 451).

Verbindung $C_3H_6O+SbCl_5$. Durchsichtige Prismen aus Chloroform; sehr hygroskopisch (ROSENHEIM, STELLMANN, *B.* 34, 3380).

Verbindung $9C_3H_6O+2NaI+CoI_2$. Rotbraune Prismen, veränderlich (CAMBI, *G.* 39 I, 366).

Verbindungen des Acetons mit anderen organischen Verbindungen.

Acetonchloroform $(CH_3)_2C(OH)\cdot CCl_3$ s. S. 382.

Chloralaceton $CCl_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ s. Syst. No. 113.

Chloralacetonchloroform $(CH_3)_2C(CCl_3)\cdot O\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$ s. S. 622.

Umwandlungsprodukte des Acetons von unbekannter Struktur.

Verbindung $C_{15}H_{24}$ (?). *B.* Bei der Kondensation des Acetons durch HCl neben anderen Produkten (KNOEVENAGEL, BEER, *B.* 39, 3465). — Kp_{18}: 127—128°. D_4^{15}: 0,9062. n_D^{15}: 1,5338.

Verbindung $C_{21}H_{34}$ oder $C_{18}H_{30}$. *B.* Bei der Kondensation des Acetons durch HCl, neben anderen Produkten (KN., B., *B.* 39, 3465). — Kp_{10}: 140—141°. D_4^{15}: 0,9413. n_D^{15}: 1,5426.

Verbindung $C_{18}H_{24}O_2$ (?). *B.* Bei der Kondensation des Acetons durch HCl, neben anderen Produkten (KNOEVENAGEL, BEER, *B.* 39, 3461). — Kp_{11}: 120—121°. D_4^{15}: 0,9417. n_D^{15}: 1,4990. — Gibt mit Semicarbazid Krystalle vom Schmelzpunkt 148°.

Xyliton (Xylitöl) $C_{12}H_{18}O$. *B.* Wird als Nebenprodukt erhalten bei der Darstellung von Phoron aus Aceton und HCl (PINNER, *B.* 15, 589; vgl. WEIDMANN, SCHWEIZER, *Ann. d. Physik*, 49, 301; 50, 275; KNOEVENAGEL, BEER, *B.* 39, 3462). — Gelbliches Öl. Kp: 251—252° (P.); Kp_{11}: 127—128°; D_4^{15}: 0,9360; n_D^{15}: 1,5053 (KN., B.). Riecht nach Geraniumöl. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther usw. — Wird von konz. Säuren leicht verharzt. Oxydationsmittel wirken lebhaft ein (P.). Semicarbazid liefert Blättchen vom Schmelzpunkt 150° (KN., B.).

β-Isoxyliton $C_{12}H_{18}O$. *B.* Bei der alkalischen Kondensation des Acetons, neben α-Isoxyliton (KNOEVENAGEL, BLACH, *B.* 39, 3456). — Kp_{11}: 129—130°. D_4^{15}: 0,9538. n_D^{15}: 1,5196. — Semicarbazid liefert Krystalle vom Schmelzpunkt 175°.

α-Isoxyliton $C_{12}H_{18}O$ s. Syst. No. 620.

Verbindung $C_{12}H_{18}O$. *B.* Entsteht neben Acetylaceton und Acetylmesityloxyd bei der Einw. von Natrium auf eine Lösung von Aceton in Essigäther (CLAISEN, EHRHARDT, *B.* 22, 1013). Aus Mesityloxyd, gelöst in Äther, und Natriumäthylat (CL., E.). — Flüssig. Kp: 238—242°. Spez. Gew.: 0,935.

Duplodithioaceton $(C_3H_6S_2)_2$. *B.* Aus Aceton und gelbem Schwefelammonium in der Kälte (WILLGERODT, *B.* 20, 2467). — Tetragonale (STUHLMANN, *B.* 20, 2467) Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmilzt gegen 98° und siedet unter teilweiser Zersetzung gegen 243°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Riecht widerlich. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol usw.

Tetrathiopenton $C_{15}H_{28}S_4$. *B.* Neben Thioaceton und Trithioaceton bei 10—12-stündigem Einleiten von H_2S in ein Gemenge gleicher Teile Aceton und konz. Chlorwasserstoffsäure (FROMM, BAUMANN, *B.* 22, 1044, 2593). — Nadeln (aus Alkohol). F: 171°. Sublimierbar. Ziemlich löslich in Alkohol und Äther. Unlöslich in Wasser.

Verbindung $C_{24}H_{22}O_6N_{18}$. *Darst.* Man gießt 10 g Aceton in zwei Portionen in eiskalte Salpetersäure (D: 1,5) und gießt nach dem Abkühlen in Eiswasser. Das gefällte und ausgewaschene Öl trägt man in überschüssiges Ammoniak ein (APETZ, HELL, *B.* 27, 939). Man saugt die nach einiger Zeit gebildeten Krystalle ab, wäscht sie mit heißem Wasser und krystallisiert sie wiederholt aus verdünnter Essigsäure und Alkohol unter Zusatz von Tierkohle um. — Hellgelbe Blättchen. Unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin, schwer in heißem Alkohol. — Liefert ein Diacetylderivat. Konz. Salzsäure spaltet bei 150° Ammoniak ab. Rauchende Salpetersäure erzeugt ein Trinitroderivat.

Diacetylderivat $C_{28}H_{26}O_8N_{18} = C_{24}H_{20}N_{18}O_6(C_2H_3O)_2$. *B.* Beim Erhitzen der Verbindung $C_{24}H_{22}O_6N_{18}$ mit Acetylchlorid auf 100° (A., H., *B.* 27, 941). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 164—165°.

Tribenzoylderivat $C_{45}H_{34}O_9N_{18} = C_{24}H_{19}N_{18}O_6(C_7H_5O)_3$. *B.* Beim Erhitzen der Verbindung $C_{24}H_{22}O_6N_{18}$ mit Benzoylchlorid im Rohre auf 100° (A., H., *B.* 27, 941). — Nädelchen (aus Benzol). F: 193—194°.

Bromderivat $C_{24}H_{14}O_6N_{18}Br_8$ (?). *B.* Beim Erhitzen der Verbindung $C_{24}H_{22}O_6N_{18}$ mit Brom auf 100° (A., H., *B.* 27, 943). — Citronengelbe Krystalle (aus verdünntem Alkohol).

Trinitroderivat $C_{24}H_{19}O_{12}N_{21} = C_{24}H_{19}N_{18}O_6(NO_2)_3$. *B.* Beim Lösen der Verbindung $C_{24}H_{22}O_6N_{18}$ (s. S. 647) in Salpetersäure (D: 1,5) (A., H., *B.* 27, 942). Man gießt sofort in Wasser. — Gelbliche Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Diacetonphosphorchlorür $C_6H_{10}O_2PCl = \begin{array}{c}(CH_3)_2C\text{—}O\\ CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot PCl\end{array}$ oder $\begin{array}{c}(CH_3)_2C\\ CH_3\cdot CO\cdot CH\end{array}\!\!>\!POCl$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 80 g sublimiertem $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 500 g PCl_3 und dem $2^1/_2$ fachen Volumen reinen (durch $CaCl_2$ von Methylalkohol befreiten) Acetons (MICHAELIS, *B.* 18, 899); man erwärmt zuletzt, bis kein HCl mehr entweicht, und behandelt die dicke Masse wiederholt mit Ligroin. Die filtrierte Ligroinlösung wird erst im Wasserbade, dann direkt bis auf 130° abdestilliert und der Rückstand wieder mit Ligroin ausgeschüttelt; die Ligroinlösung wird im Wasserbade abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Den bei 154° unter 100 mm Druck übergehenden Anteil kühlt man ab und preßt das auskrystallisierte Produkt ab. — Krystalle. F: 35—36°. Kp: 154° bei 100 mm, 235° bei 745 mm. Spez. Gew.: 1,209 bei 17,5°. — Wird von kaltem Wasser langsam zerlegt in HCl und Diacetonphosphinsäure; mit Alkohol entsteht ein Ester. Löst sich unzersetzt in absolutem Äther und Ligroin. Nimmt direkt (2 Atome) Chlor und Brom auf. Durch Bromwasser wird leicht Phosphorsäure abgespalten.

Diacetonphosphortrichlorid $C_6H_{10}O_2PCl_3 = \begin{array}{c}(CH_3)_2C\cdot O\cdot PCl_2\\ CH_3\cdot CO\cdot CHCl\end{array}$ (?). *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlor in eine Lösung des Chlorürs $C_6H_{10}O_2PCl$ in Ligroin (MICHAELIS, *B.* 18, 901). — Krystallmasse. F: 115°. Leicht löslich in Ligroin und besonders in Äther. — Beim Versetzen der wäßr. Lösung mit $AgNO_3$ fallen nur 2 Mol. AgCl aus. Erst bei längerem Kochen fällt noch 1 Mol. AgCl aus; die Lösung enthält dann Phosphorsäure und Mesityloxyd.

Diacetonphosphorchlorobromid $C_6H_{10}O_2PClBr_2 = \begin{array}{c}(CH_3)_2C\cdot O\cdot PClBr\\ CH_3\cdot CO\cdot CHBr\end{array}$ (?). *B.* Beim Eintröpfeln einer Ligroinlösung von Brom in eine Ligroinlösung von Diacetonphosphorchlorür (MICHAELIS, *B.* 18, 900); man wäscht das ausgefällte Produkt mit Ligroin und dann mit etwas Äther. — Krystallmasse. F: 142°. Raucht schwach an der Luft. Schwer löslich in Ligroin, leichter in Äther. — Wird von Wasser langsam zerlegt in HCl, HBr, H_3PO_4 und Mesityloxyd.

Verbindung $C_8H_{11}I$. *B.* Entsteht neben Methylenjodid beim Erhitzen (7 Std.) von Jodoform (25 g) und Aceton (18 g) im Einschmelzrohre auf 135—150° (NEF, *A.* 308, 332). — Angenehm süß riechendes Öl. Kp_{26}: 74°. D^{24}: 1,56. — Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge entsteht Jodkalium und ein süß riechendes Öl (Kp: 150—160°), das leichter ist als Wasser.

Funktionelle Derivate des Acetons.

a) Kuppelungsprodukte aus Aceton und Alkoholen.

Aceton-dimethyl-acetal, $\beta.\beta$-**Dimethoxy-propan** $C_5H_{12}O_2 = (CH_3)_2C(O\cdot CH_3)_2$. *Darst.* Durch Stehenlassen von Aceton, Methylalkohol und salzsaurem Forminomethyläther in der Kälte (CLAISEN, *B.* 31, 1012). — Kp: 83°.

Aceton-diäthyl-acetal $C_7H_{16}O_2 = (CH_3)_2C(O\cdot C_2H_5)_2$. *Darst.* Man läßt in Äthylalkohol gelöstes Aceton mit salzsaurem Formiminoäthyläther in der Kälte stehen (CLAISEN, *B.* 31, 1012). Aus Aceton, salzsaurem Phenylacetiminoäthyläther und Alkohol (REITTER, HESS, *B.* 40, 3023; HESS, D. R. P. 197804; *C.* 1908 I, 1863). Aus Aceton und Orthoameisensäureäthylester in Alkohol bei Gegenwart von Salmiak oder Spuren von Mineralsäure (CLAISEN, *B.* 40, 3908, 3913; vgl. ARBUSOW, *B.* 40, 3303; *C.* 1908 II, 1339). — Kp: 114°. — Wird von Wasser, das weniger als 0,01°/₀ Schwefelsäure enthält beim Schütteln sofort in Aceton und Alkohol gespalten (CL., *B.* 31, 1017 Anm.). Liefert beim Kochen mit P_2O_5 in Gegenwart von Chinolin Äthylisopropenyläther (CL., *B.* 31, 1021).

Aceton-Glycerin $C_6H_{12}O_3 = (CH_3)_2C\!<\!\begin{array}{l}O\text{—}CH_2\\ \quad\;\;|\\ O\text{—}CH\cdot CH_2\cdot OH\end{array}$ oder $(CH_3)_2C\!<\!\begin{array}{l}O\text{—}CH_2\\ O\text{—}CH_2\end{array}\!\!>\!CH\cdot OH$ s. Syst. No. 2691.

Diaceton-Erythrit $C_{10}H_{18}O_4$ s. Syst. No. 3008.

Diacetonderivate von Pentolen $C_{11}H_{20}O_5$ (Diaceton-Arabit und Diaceton-Adonit) s. Syst. No. 3009.

Diaceton-Dulcit $C_{12}H_{22}O_6$ s. Syst. No. 3009.

Triacetonderivate von Hexolen $C_{15}H_{26}O_6$ (Triaceton-Sorbit und Triaceton-Mannit) s. Syst. No. 3031.

Triaceton-α-Glykoheptit $C_{16}H_{28}O_7$ s. Syst. No. 3031.

b) Kuppelungsprodukte aus Aceton und anorganischen Säuren.

Acetonsulfoxylsäure $C_3H_8O_3S = (CH_3)_2C(OH)\cdot O\cdot SOH$. — $NaC_3H_7O_3S + H_2O$. *B.* Aus Aceton-Natriumdisulfit oder -hydrosulfit durch Reduktion (Höchster Farbw., D. R. P. 207846, 210467; *C.* **1909** I, 1208; **1909** II, 78; BAZLEN, *B.* **42**, 4637). — Farblose Blättchen. In Wasser sehr leicht löslich; in Alkohol ziemlich schwer. Die wäßrige Lösung ist in geschlossenen Gefäßen haltbar. — Über die Einw. von Benzylchlorid und NaOH vgl. FROMM, *B.* **41**, 3424; **42**, 3816.

Acetonschweflige Säure $C_3H_8O_4S = (CH_3)_2C(OH)\cdot O\cdot SO_2H$. Blättchen (STÄDELER, *A.* **111**, 307). — Aceton-Natriumdisulfit $NaC_3H_7O_4S$. *Darst.* Man schüttelt Aceton mit einer konz. Lösung von Natriumdisulfit (LIMPRICHT, *A.* **93**, 238). Literatur über die Geschwindigkeit dieser Reaktion s. bei Aceton, S. 640. Blättchen, in Wasser ziemlich leicht löslich, schwerer in Alkohol (L.). Über Dissoziation in wäßr. Lösung in Aceton und Disulfit vgl. KERP, *C.* **1904** II, 58; ROTHMUND, *M.* **26**, 1545. Gibt mit Cyankalium α-Oxyisobuttersäurenitril (BUCHERER, D. R. P. 141509; *C.* **1903** I, 1244). Verwendung für photographische Zwecke: LUMIÈRE FRÈRES, SEYEWETZ, *Bl.* [3] **15**, 1164; *C.* **1903** II, 608, 749; EICHENGRÜN, *Z. Ang.* **15**, 1114; *C.* **1903** II, 608; EDER, *C.* **1903** I, 484; BAYER & Co., D. R. P. 145398; *C.* **1903** II, 1043. — $KC_3H_7O_4S$ (LIMPRICHT). — $Sr(C_3H_7O_4S)_2$. *B.* Durch Einleiten von SO_2 in ein Gemisch von Aceton, $Sr(OH)_2$ und Wasser (FAGARD, *Bl.* [3] **13**, 1068). Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (FAG.). — $Ba(C_3H_7O_4S)_2 + H_2O$. Fettglänzende Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser (FAG.).

c) Kuppelungsprodukte aus Aceton und Ammoniak, Hydroxylamin, Hydrazin usw.

Dimethylmethylenimidsulfonsäure $C_3H_7O_3NS = (CH_3)_2C:N\cdot SO_3H$ s. bei Acetoxim, S. 650.

Diacetonamin und Triacetondiamin s. Syst. No. 358.

Diacetonalkamin und Triacetonalkadiamin s. Syst. No. 354.

Vinyldiacetonamin, Triacetonamin und Homologe s. Syst. No. 3179.

Vinyldiacetonalkamin, Triacetonalkamin und Homologe s. Syst. No. 3105.

Propanoxim-(2), Acetonoxim, Acetoxim, β-Oximinopropan, β-Isonitrosopropan $C_3H_7ON = (CH_3)_2C:N\cdot OH$ $\left[\text{bezw. } (CH_3)_2C\langle{}^{NH}_{O}\right]$. *B.* Beim Schütteln einer wäßr. Hydroxylaminlösung mit Aceton; die Flüssigkeit wird mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung verdunstet (V. MEYER, JANNY, *B.* **15**, 1324). Wärmeentwicklung bei dieser zur Darstellung des Oxims dienenden Reaktion: LANDRIEU, *C. r.* **140**, 868; Literatur über die Kinetik dieser Reaktion s. bei Aceton, S. 640. Acetoxim entsteht auch aus Acetonphenylhydrazon durch salzsaures Hydroxylamin in Alkohol (FULDA, *M.* **23**, 914). Durch Oxydation von Isopropylamin mit Sulfomonopersäure in Gegenwart von Magnesia (BAMBERGER, SELIGMANN, *B.* **36**, 703). Beim Behandeln von Propylpseudonitrol $CH_3\cdot C(NO)(NO_2)\cdot CH_3$ mit $NH_2\cdot OH$, $(NH_4)_2S$, KHS (SCHOLL, LANDSTEINER, *B.* **29**, 88) oder Aluminiumamalgam (SCHÖFER, *B.* **34**, 1912) in wäßr. Äther. — Prismen. F: 59—60° (V. M., J.), 59,7—60,0° (LUNDÉN, *Ph. Ch.* **54**, 537). Kp_{758}: 134,8° [korr.] (V. M., J.). Verflüchtigt sich rasch beim Stehen an der Luft; riecht nach Chloral (V. M., J.). D_{20}^{20}: 0,97 (ROBERTSON, *Soc.* **81**, 1242); $D^{6,25}$: 0,9011 (DUTOIT, FATH, *C.* **1904** I, 256); $D_{4\,vac}^{75}$: 0,8868 (EYKMAN, *R.* **12**, 180). Äußerst löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Ligroin (V. M., J.). Reagiert neutral; wird der neutralen wäßr. Lösung durch Äther entzogen, nicht aber der mit Kali oder H_2SO_4 versetzten Lösung (V. M., J.). Zeigt in Benzollösung nach kryoskopischen Bestimmungen die Molekularformel $(C_3H_7ON)_2$ (BECKMANN, *B.* **21**, 767). n_α^{75}: 1,41180; n_β^{75}: 1,42087 (EYK.); n_γ: 1,41560 (DUT., FA.). Absorptionsspektrum: HARTLEY, DOBBIE, *Soc.* **77**, 326. Oberflächenspannung und Viscosität: DUT., FA., *C.* **1904** I, 256. K_{Base} bei 25°: $0,648 \times 10^{-12}$; $K_{Säure}$ bei 25°: $0,596 \times 10^{-12}$ (LUNDÉN, *Ph. Ch.* **54**, 556; vgl. LU., *C.* **1907** I, 605). Hydrolyse des Hydrochlorids in wäßr. Lösungen: WOOD, *Soc.* **83**, 576; LUNDÉN, *Ph. Ch.* **54**, 539. Hydrolyse des Bariumsalzes in wäßr. Lösungen: LUNDÉN, *Ph. Ch.* **54**, 550. — Acetoxim zerfällt bei kurzem Kochen mit konz. Salzsäure in Aceton und Hydroxylamin (JANNY, *B.* **16**, 170); Geschwindigkeit der Spaltung durch Säuren: FRANCESCONI, MILESI, *G.* **32** I, 425. Gibt bei der elektrolytischen Oxydation Propylpseudonitrol neben einer

Verbindung $C_3H_6O_4N_2$ (s. u.) (J. SCHMIDT, *B.* 33, 873). Bei der elektrolytischen Reduktion (TAFEL, PFEFFERMANN, *B.* 35, 1514; BOEHRINGER & SÖHNE, D. R. P. 141346; *C.* 1903 I, 1162) sowie bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Eisessig in Alkohol (GOLDSCHMIDT, *B.* 20, 728) entsteht Isopropylamin. Durch Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 180—200° wird hauptsächlich Diisopropylamin, daneben Isopropylamin gebildet (MAILHE, *C. r.* 141, 113; *Bl.* [3] 33, 964; SABATIER, MAILHE, *A. ch.* [8] 16, 104). Acetoxim wird von alkalischen Reduktionsmitteln (Natriumamalgam oder Zinkstaub und Natronlauge) nicht zersetzt (JANNY, *B.* 16, 174). Liefert mit $NaHSO_3$ Krystalle, welche durch verdünnte Säuren in Aceton, Schwefelsäure, schweflige Säure und NH_3 zerlegt werden (v. PECHMANN, *B.* 20, 2542). Beim Einleiten von SO_2 in eine alkoholische Lösung von Acetoxim fällt die sehr unbeständige Dimethylmethylenimidsulfonsäure $C_3H_7O_3NS = (CH_3)_2C:N\cdot SO_3H$ aus (KRAFFT, BOURGEOIS, *B.* 25, 477; vgl. M. SCHMIDT, *J. pr.* [2] 42, 156; 44, 518). Acetoxim wird von PCl_5 explosionsartig angegriffen (JANNY, *B.* 16, 172). Chlor, in die gekühlte Lösung von Acetoxim in 10%iger Natronlauge geleitet, liefert 2-Chlor-2-nitroso-propan (PONZIO, *C.* 1906 I, 1692; *G.* 36 II, 100), Brom bei Gegenwart von Pyridin 2-Brom-2-nitroso-propan (PILOTY, *B.* 31, 454; vgl. P., STOCK, *B.* 35, 3093). Mit flüssigem N_2O_4 in Äther entstehen Propylpseudonitrol und symm. Dinitro-tetramethylazoxymethan (?) $C_6H_{12}O_5N_4$ (S. 651) (SCHOLL, *B.* 21, 508; SCHOLL, BORN, *B.* 28, 1366; vgl. BAMBERGER, *B.* 33, 1783). Auch durch salpetrige Säure in Wasser (SCHÖFER, *B.* 34, 1911) oder konz. Salpetersäure (WOLFF, *A.* 288, 32 Anm.) wird Propylpseudonitrol gebildet. N_2H_4 erzeugt Acetonhydrazon $(CH_3)_2C:N\cdot NH_2$ (v. ROTHENBURG, *B.* 26, 2060). Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf die Eisessig-Lösung von Acetoxim entsteht N-Methyl-acetamid, das in der heftigen Reaktion alsbald unter Bildung von Methylamin verseift wird (WALLACH, *A.* 312, 175 Anm.). Dimethylsulfat wirkt auf die alkalische Lösung des Acetoxims unter Bildung seines O-Methyläthers (s. u.) ein (PONZIO, CHARRIER, *G.* 37 I, 506). Bei der Einw. von Alkyljodiden auf freies Acetoxim entstehen die N-Alkyläther (s. Syst. No. 4190), bei der Einw. von Alkyljodiden in Gegenwart von Natriummethylat entstehen zugleich O- und N-Alkyläther des Acetoxims (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* 71, 577; 79, 630; vgl. JANNY, *B.* 16, 174). Alkylierungsgeschwindigkeit: GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* 14, 581. Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf das Natriumsalz des Acetoxims entstehen nebeneinander ein O-Benzoylderivat (s. Syst. No. 929) und ein N-Benzoylderivat (s. Syst. No. 4190) (J. SCHMIDT, *B.* 31, 3225; vgl. JANNY, *B.* 16, 171). Vereinigt sich mit konz. Blausäure zu α-Hydroxylamino-isobuttersäurenitril (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* 25, 2070; 26, 1552). Physiologische Wirkung des Acetoxims: PASCHKIS, OBERMAYER, *M.* 13, 453; MODICA, *C.* 1897 II, 500.

NaC_3H_6ON. *B.* Durch Behandlung von gepulvertem Natriumamid mit Acetoxim in Benzol (TITHERLEY, *Soc.* 71, 461). Rein weißes Pulver. Wird von Wasser sofort hydrolytisch gespalten. — $NaC_3H_6ON + C_2H_5\cdot OH$. *B.* Aus Acetoxim und alkoh. Natriumäthylatlösung bei Zusatz von Äther (JANNY, *B.* 16, 173). Feine Krystallschüppchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; unlöslich in Äther. — Kupferchlorüracetoxim $2C_3H_7ON + CuCl$. *B.* Aus Acetoxim und Kupferchlorür in Benzollösung oder Kupferchlorid in wäßr. Lösung (COMSTOCK, *Am.* 19, 490). Farblose, durchsichtige Tafeln. Schmilzt unscharf bei 96°. — Kupferbromüracetoxim $2C_3H_7ON + CuBr$. Tafeln oder durchsichtige Prismen. F: 121—122° (COMSTOCK).

$C_3H_7ON + HCl$. *B.* Durch Einleiten von HCl in eine Lösung von Acetoxim in absolutem Äther (JANNY, *B.* 16, 172). — Pulver. F: 98—101°. Zerfällt oberhalb des Schmelzpunktes in HCl und Acetoxim. Äußerst hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Wird in wäßr. Lösung nach kurzer Zeit in salzsaures Hydroxylamin und Aceton gespalten. Verbindet sich nicht mit $PtCl_4$.

Verbindung $C_3H_6O_4N_2$. *B.* Bei der elektrolytischen Oxydation des Acetoxims, neben Propylpseudonitrol (J. SCHMIDT, *B.* 33, 875). — Stechend riechendes, blaues Öl. Äußerst flüchtig. Sehr zersetzlich. Giftig. Gibt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion.

Derivate des Isacetoxims $(CH_3)_2C\left\langle{NH \atop O}\right|$ s. Syst. No. 4190.

O-Methylacetoxim $C_4H_9ON = (CH_3)_2C:N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei Behandlung der alkal. Lösung des Acetoxims mit Dimethylsulfat (PONZIO, CHARRIER, *G.* 37 I, 506). Aus Acetoxim und Methyljodid bei Gegenwart von Natriummethylat in Methylalkohol, neben Methylisacetoxim (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* 79, 630). — Flüssig. Kp: 72—72,5° (D., G.); $Kp_{744,3}$: 73° (P., CH.). Leicht löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther (D., G.). Liefert beim Kochen mit Salzsäure α-Methylhydroxylamin und Aceton (D., G.; P., CH.). — $(C_4H_9ON + HCl)_2 + PtCl_4$. Gelbe Prismen (aus Alkohol und Äther); an der Luft zerfließlich.

O-Äthylacetoxim $C_5H_{11}ON = (CH_3)_2C:N\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei Einw. von Äthyljodid und Natriummethylat in Methylalkohol auf Acetoxim, neben Äthylisoacetoxim (DUNSTAN,

GOULDING, *Soc.* **79**, 633). — Öl. Kp: 91,5—92,5°. Mischbar mit Alkohol und Äther. — $(C_5H_{11}ON + HCl)_2 + PtCl_4$. Orangefarbene Prismen (aus Alkohol und Äther).

O-Propylacetoxim $C_6H_{13}ON = (CH_3)_2C:N\cdot O\cdot C_3H_7$. Angenehm riechendes Öl. Kp: 116,5° (D., G., *Soc.* **79**, 634).

Chloralacetoxim $C_5H_8O_2NCl_3 = (CH_3)_2C:N\cdot O\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$. *B.* Aus Acetoxim und Chloral in Petroleumäther (v. HEYDEN Nachflg., D. R. P. 66877; *Frdl.* III, 994). — F: 72°.

Acetonhydrazon, Dimethylmethylen-hydrazin $C_3H_8N_2 = (CH_3)_2C:N\cdot NH_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 15 g reinem Aceton in 15 g Hydrazinhydrat, das mit einigen Stücken Bariumoxyd versetzt ist (CURTIUS, PFLUG, *J. pr.* [2] **44**, 543). Aus Acetoxim und Hydrazinhydrat (v. ROTHENBURG, *B.* **26**, 2060). — Öl. Kp: 124—125°. Zersetzt sich beim Aufbewahren (C., P.).

Dimethylketazin, Tetramethyl-azimethylen, Bisdimethyl-azimethylen $C_6H_{12}N_2 = (CH_3)_2C:N\cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Durch Eintröpfeln von 10 g Hydrazinhydrat in 22 g Aceton unter Kühlung (CURTIUS, THUN, *J. pr.* [2] **44**, 164). Bei der Destillation von Acetonsemicarbazon (SCHOLTZ, *B.* **29**, 611). — *Darst.* Man übergießt 1 Mol.-Gew. gepulvertes schwefelsaures Hydrazin mit 2 Mol.-Gew. Aceton und setzt unter Umschütteln allmählich etwas mehr als 2 Mol.-Gew. 20%iger Natronlauge zu (CURTIUS, ZINKEISEN, *J. pr.* [2] **58**, 315). — Flüssig. Kp: 131° (C., T.); Kp_{37}: 54,2° (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 380). $D^{21,5}$: 0,8365 (C., T.); D_4^{20}: 0,8426; $D_4^{24,5}$: 0,8381 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 390). Mischbar mit Wasser, Alkohol und Äther (C., T.). Riecht coniinartig (C., T.). $n_\alpha^{24,5}$: 1,44746; $n_D^{24,5}$: 1,45102; $n_\gamma^{24,5}$: 1,46805 (BRÜHL). — Ist gegen Alkalien beständig (C., T.). Wird durch elektrolytisch dissoziierte Säuren, wie wäßrige (C., T.) oder alkohol. (FRANKE, *M.* **20**, 872) Mineralsäuren sowie wäßrige Lösungen organischer Säuren (FREY, HOFMANN, *M.* **22**, 760), in Aceton und Hydrazin gespalten, aber durch nicht dissoziierte Säuren, wie feste Maleinsäure (C., FÖRSTERLING, *B.* **27**, 771), Bernsteinsäure, Weinsäure, krystallisierte Orthophosphorsäure, Chlorwasserstoffgas in Toluol (FREY, HOFMANN), zu 3.3.5-Trimethyl-pyrazolin (s. Syst. No. 3461) umgelagert. Liefert mit Pikrylchlorid Aceton-2.4.6-trinitrophenylhydrazon (CIUSA, *R. A. L.* [5] **16** II, 136; *G.* **37** II, 300).

symm. Dinitro-tetramethylazoxymethan (?) $C_6H_{12}O_5N_4 = (CH_3)_2C(NO_2)\cdot N\cdot N(:O)\cdot C(CH_3)_2\cdot NO_2$ (?). *B.* Entsteht neben Propylpseudonitrol bei 3-stdg. Stehen von 37 g Acetoxim, gelöst in 370 g Äther, mit 23,1 g N_2O_4 (SCHOLL, BORN, *B.* **28**, 1366). — Krystalle aus Ligroin. F: 97° (SCHOLL, B.). Kp_{25}: ca. 100° (unter geringer Zers.); zersetzt sich unter gewöhnlichem Druck bei ca. 30° plötzlich (SCHÖFER, *B.* **34**, 1914). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Aceton und Eisessig, wenig in warmem Ligroin (SCHOLL, B.). — Wird von Aluminiumamalgam und Äther oder Natriumamalgam und Alkohol kaum angegriffen; bei der Reduktion mit Zink und Eisessig entsteht Acetoxim (SCHÖFER). Konz. Kalilauge, sowie rauchende Salpetersäure sind ohne Einw.; konz. Salzsäure sowie Brom wirken bei 150° unter Verkohlung ein; konz. Schwefelsäure zersetzt unter Gasentwicklung (SCHÖFER).

d) Von Aceton ableitbare Verbindungen, welche an Kohlenstoff gebundenen Phosphor enthalten, Oxyisopropylphosphorverbindungen.

Oxyisopropyl-unterphosphorige Säure, Oxyisopropyl-phosphinige Säure $C_3H_9O_3P = (CH_3)_2C(OH)\cdot PHO\cdot OH$. *B.* Man erhitzt eine Lösung von 250 g krystallisierter unterphosphoriger Säure in 400 g Aceton einige Tage zum Sieden, filtriert die beim Erkalten auskrystallisierende bis-oxyisopropyl-unterphosphorige Säure (s. S. 652) ab, entfernt das überschüssige Aceton durch Destillation, verdünnt mit Wasser, neutralisiert mit Bleicarbonat, filtriert das unlösliche Bleisalz der Oxyisopropyl-phosphinsäure (S. 653) ab, dampft zur Trockne, nimmt mit 95%igem Alkohol unter Zusatz von einigen ccm Wasser wieder auf, löst die beim Erkalten der alkoholischen Lösung sich abscheidende Krystallkruste in Wasser, zersetzt die Lösung mit H_2S und dampft das Filtrat bei Luftabschluß ein (MARIE, *C. r.* **133**, 220; *A. ch.* [8] **3**, 347, 363). Die Säure wird gereinigt, indem man sie in geschmolzenem Zustande mit trocknem Äther behandelt, bis der Schmelzpunkt nicht mehr steigt (MARIE, *C. r.* **134**, 286; *A. ch.* [8] **3**, 363). — Außerordentlich hygroskopische Krystallmasse. F: 52° (Block MAQUENNE) (MARIE, *A. ch.* [8] **3**, 363). Leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Essigester, unlöslich in Äther, Petroläther, Benzol (M., *C. r.* **134**, 286). Einbasische Säure, die Carbonate zersetzt. — Spaltet sich bei 110—120° oder beim Kochen der wäßr. Lösung in Gegenwart einer starken Säure in unterphosphorige Säure und Aceton (M., *C. r.* **134**, 286; *A. ch.* [8] **3**, 364). Wird leicht zu Oxyisopropylphosphinsäure oxydiert (M., *C. r.*

134, 847; *A. ch.* [8] 3, 371). Liefert bei längerem Kochen mit Aceton bis-oxyisopropylunterphosphorige Säure (M., *C. r.* 134, 286). Bildet mit Aldehyden oxyalkyl-oxyisopropyl-unterphosphorige Säuren (M., *C. r.* 138, 1708; *A. ch.* [8] 3, 419). — *Salze.* Dieselben sind in Wasser leicht löslich und werden durch Alkohol aus der Lösung mehr oder minder vollständig gefällt (M., *C. r.* 134, 287). — $Cu(C_3H_8O_3P)_2 + H_2O$. Hellblaue Masse. Bei gewöhnlicher Temperatur beständig; zersetzt sich bei 100° in einem CO_2-Strom oder beim Erhitzen der konz. Lösung über 60° im Sinne der Gleichung: $[(CH_3)_2C(OH)\cdot PHO\cdot O]_2Cu + H_2O = (CH_3)_2C(OH)\cdot PHO\cdot OH + (CH_3)_2C(OH)\cdot PO(OH)_2 + Cu$ (M., *C. r.* 134, 287; *A. ch.* [8] 3, 366). — $AgC_3H_8O_3P$. Fast farblose Krystalle. Kann trocken mehrere Tage aufbewahrt werden, zersetzt sich bei 90° explosionsartig; ist in wäßr. Lösung sehr unbeständig und zersetzt sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur in analoger Weise wie das Kupfersalz (M., *C. r.* 134, 287; *A. ch.* [8] 3, 368). — $Pb(C_3H_8O_3P)_2$. Strahlige Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in wäßr. Alkohol, fast unlöslich in absolutem Alkohol (M., *A. ch.* [8] 3, 364). — $Co(C_3H_8O_3P)_2 + 4H_2O$. Rosafarbene Krystallbüschel, die bei 100° wasserfrei und blau werden (M., *C. r.* 134, 287; *A. ch.* [8] 3, 365). — $Ni(C_3H_8O_3P)_2 + 4H_2O$. Blaßgrüner krystallinischer Niederschlag. Wird bei 100° wasserfrei und mattgelb. Zersetzt sich bei 200° noch nicht (M., *C. r.* 134, 287; *A. ch.* [8] 3, 365).

Methylester der oxyisopropyl-unterphosphorigen Säure $C_4H_{11}O_3P = (CH_3)_2C(OH)\cdot PHO\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der oxyisopropyl-unterphosphorigen Säure und Methyljodid (Marie, *C. r.* 134, 288; *A. ch.* [8] 3, 369). — Wenig bewegliche Flüssigkeit. Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum fast vollständig. $D^{14,5}$: 1,212. n_D^{15}: 1,462.

Äthylester der oxyisopropyl-unterphosphorigen Säure $C_5H_{13}O_3P = (CH_3)_2C(OH)\cdot PHO\cdot O\cdot C_2H_5$. $D^{23,5}$: 1,122; $n_D^{23,5}$: 1,452 (Marie, *A. ch.* [8] 3, 370).

Oxyäthyl-oxyisopropyl-unterphosphorige Säure $C_5H_{13}O_4P = [(CH_3)_2C(OH)][CH_3\cdot CH(OH)]PO\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Acetaldehyd auf $(CH_3)_2C(OH)\cdot PHO\cdot OH$ (Marie, *C. r.* 138, 1709; *A. ch.* [8] 3, 425). — Krystalle aus Aceton. F: 132° (Block Maquenne). Löslich in Alkohol, Methylalkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol.

Bis-oxyisopropyl-unterphosphorige Säure $C_6H_{15}O_4P = (CH_3)_2C(OH)\cdot PO(OH)\cdot C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Durch tagelanges Kochen einer Lösung von 250 g krystallisierter unterphosphoriger Säure in 400 g Aceton; krystallisiert beim Erkalten aus (Marie, *C. r.* 133, 219; *A. ch.* [8] 3, 347, 349). — Krystalle aus siedendem Alkohol. F: 185° (Block Maquenne) (Zersetzung). Löslich in Wasser, Alkohol (etwa in 3 Tln.), Chloroform, Aceton; fast unlöslich in Äther; unlöslich in CS_2 (Marie, *A. ch.* [8] 3, 349). Einbasische, starke Säure, zersetzt Carbonate leicht (M., *C. r.* 133, 220; *A. ch.* [8] 3, 350). — Verliert beim Erhitzen auf 150°, sowie beim Kochen mit Säuren oder Alkalien leicht Aceton (M., *C. r.* 133, 818; *A. ch.* [8] 3, 350). Wird beim Erhitzen mit $HgCl_2$ langsam zu Oxyisopropylphosphinsäure oxydiert. — $NaC_6H_{14}O_4P + 3H_2O$. Farblose verwitternde Krystalle. Löslich in Alkohol. Wird bei 100° wasserfrei (M., *C. r.* 133, 818; *A. ch.* [8] 3, 350). — $AgC_6H_{14}O_4P$. Farblose, sehr lichtempfindliche Nadeln. Schwer löslich in Alkohol (M., *C. r.* 133, 818; *A. ch.* [8] 3, 351). — $La(C_6H_{14}O_4P)_3$. Krystalle. Weniger löslich in heißem als in kaltem Wasser (M., *C. r.* 133, 818; *A. ch.* [8] 3, 352). — $Pb(C_6H_{14}O_4P)_2 + 2H_2O$. Harte verwitternde Krystalle. Wird bei 100° wasserfrei. 100 g Wasser lösen bei 22° 27,6 g; unlöslich in Alkohol (M., *C. r.* 133, 818; *A. ch.* [8] 3, 351).

Methylester der bis-oxyisopropyl-unterphosphorigen Säure $C_7H_{17}O_4P = [(CH_3)_2C(OH)]_2PO\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der bis-oxyisopropyl-unterphosphorigen Säure und CH_3I (Marie, *C. r.* 133, 819; *A. ch.* [8] 3, 356). — Krystalle. F: 92° (Block Maquenne). Leicht löslich. — Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum unter Bildung von Oxyisopropyl-unterphosphorigsäuremethylester, Aceton, Phosphorigsäuremethylestern und PH_3.

Äthylester der bis-oxyisopropyl-unterphosphorigen Säure $C_8H_{19}O_4P = [(CH_3)_2C(OH)]_2PO\cdot O\cdot C_2H_5$. Krystalle. F: 95° (Block Maquenne). Leicht löslich (Marie, *C. r.* 133, 819; *A. ch.* [8] 3, 356).

Bis-[acetoxyisopropyl]-unterphosphorige Säure $C_{10}H_{19}O_6P = [(CH_3)_2C(O\cdot CO\cdot CH_3)]_2PO\cdot OH$ s. Syst. No. 159.

Bis-[benzoyloxyisopropyl]-unterphosphorige Säure $C_{20}H_{23}O_6P = [(CH_3)_2C(O\cdot CO\cdot C_6H_5)]_2PO\cdot OH$ s. Syst. No. 904.

Oxyisopropyl-phosphinsäure $C_3H_9O_4P = (CH_3)_2C(OH)\cdot PO(OH)_2$. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Essigsäure bestimmt (Marie, *C. r.* 134, 848; *A. ch.* [8] 3, 374). — *B.* Entsteht durch Oxydation von oxyisopropyl-unterphosphoriger Säure; bildet sich daher auch aus Aceton und krystallisierter unterphosphoriger Säure in geringer Menge neben oxyisopropyl-unterphosphoriger Säure durch Einw. des Luftsauerstoffs auf oxyisopropyl-unterphosphorige Säure (M., *C. r.* 133, 219; 134, 847; *A. ch.* [8] 3, 347, 371). — *Darst.* Man

löst das durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigte Bleisalz der oxyisopropyl-unterphosphorigen Säure in Wasser, entfernt das Blei durch Schwefelwasserstoff, filtriert, verjagt den Schwefelwasserstoff durch Erhitzen und behandelt die Lösung der freien oxyisopropyl-unterphosphorigen Säure mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Quecksilberchlorid; man entfernt das überschüssige Quecksilberchlorid durch Schwefelwasserstoff, dampft das Filtrat zur Trockne und krystallisiert aus Eisessig um (MARIE, *C. r.* 134, 847; *A. ch.* [8] 3, 371). — Weiße luftbeständige Krystalle. F: 175° (Block MAQUENNE) (Zers.). Leicht löslich in Wasser und wasserhaltigem Aceton, löslich in Essigester und Alkohol, schwer löslich in wasserfreiem Aceton, unlöslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin. Einbasisch gegenüber Helianthin, zweibasisch gegenüber Phenolphthalein. — Die wäßr. Lösung wird bei längerem Kochen mit verd. Säuren langsam zersetzt, sie ist aber Alkalien gegenüber beständig. $NaC_3H_8O_4P+6H_2O$. Krystallinisch. Wird durch Alkohol aus seinen konz. Lösungen gefällt. Verwittert an der Luft und verliert sein Krystallwasser bei 100°. Verliert beim Erhitzen in einem CO_2-Strom zwischen 100° und 210° 23°/₀ an Wasser und Aceton. Zersetzt sich oberhalb 210° unter PH_3-Entwicklung (M., *C. r.* 134, 994; *A. ch.* [8] 3, 376, 380). — $Na_2C_3H_7O_4P+4H_2O$. Leicht verwitternde, in Wasser sehr leicht lösliche Krystallmasse. Wird aus der wäßr. Lösung durch Alkohol nicht gefällt. Verliert bei 100° das Krystallwasser und zersetzt sich oberhalb 220° unter PH_3-Entwicklung (M., *C. r.* 134, 994; *A. ch.* [8] 3, 379). — $Cu(C_3H_8O_4P)_2+2C_2H_5\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Kupfercarbonat auf die freie Säure und Fällen der blauen Lösung durch Alkohol (M., *C. r.* 134, 995; *A. ch.* [8] 3, 381). Hellblaue Blättchen. Verwittert an der Luft, verliert den Alkohol vollständig bei 100° und wird dabei nahezu weiß. — $CuC_3H_7O_4P+H_2O$. *B.* Beim Auflösen des nicht verwitterten sauren Kupfersalzes in heißem Wasser (M., *C. r.* 134, 995; *A. ch.* [8] 3, 382). Grünlichblaue Nadeln. Wird bei 150° wasserfrei und grün. Unlöslich in Wasser. — $Ag_2C_3H_7O_4P$. Weißer krystallinischer Niederschlag, beim langsamen Verdunsten der Lösung in Salpetersäure Nadeln. Selbst in der Siedehitze beständig. Leicht löslich in HNO_3 und überschüssiger Oxyisopropylphosphinsäure (MARIE, *C. r.* 134, 995; *A. ch.* [8] 3, 383). — $PbC_3H_7O_4P$. Blättchen. Löslich in etwa 3000 Tln. heißem und 1000 Tln. kaltem Wasser, sehr leicht löslich in verdünnter Salpetersäure (M., *C. r.* 134, 995; *A. ch.* [8] 3, 380).

Dimethylester der Oxyisopropyl-phosphinsäure $C_5H_{13}O_4P = (CH_3)_2C(OH)\cdot PO(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der Oxyisopropylphosphinsäure und CH_3I (MARIE, *C. r.* 135, 106; *A. ch.* [8] 3, 383). — Farblose Krystalle. F: 76° (Block MAQUENNE). — Verliert bei der Destillation im Vakuum Aceton.

Diäthylester der Oxyisopropylphosphinsäure $C_7H_{17}O_4P = (CH_3)_2C(OH)\cdot PO(O\cdot C_2H_5)_2$. Krystalle. F: 14—15° (Block MAQUENNE); Kp_{30}: 145° (unter geringer Zers.) (MARIE, *C. r.* 135, 106; *A. ch.* [8] 3, 384). — Verliert bei der Destillation im Vakuum Aceton.

Benzoyl-oxyisopropylphosphinsäure $C_{10}H_{13}O_5P = (CH_3)_2C(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot PO(OH)_2$ s. Syst. No. 904.

Substitutionsprodukte des Acetons.

Chlor-propanon, α-Chlor-β-oxo-propan, Acetonylchlorid, Chloraceton $C_3H_5OCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Aceton (KRIWAXIN, *Z.* 1871, 265; GLUTZ, FISCHER, *J. pr.* [2] 4, 52; BISCHOFF, *B.* 5, 864, 963; 8, 1330; MULDER, *B.* 5, 1009; BARBAGLIA, *B.* 7, 467; CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] 9, 158; TCHERNIAC, *B.* 25, 2631; FRITSCH, *B.* 26, 597; *A.* 279, 312). Aus Aceton und unterchloriger Säure (MULDER, *B.* 5, 1010, s. KLING, *Bl.* [3] 33, 324; *A. ch.* [8] 5, 477). Bei der Elektrolyse einer Mischung von Aceton und Salzsäure (RICHE, *A.* 112, 321). Aus Chlorisopropylalkohol durch Chromsäuregemisch (MARKOWNIKOW, *Z.* 1870, 424; MORLEY, GREEN, *Soc.* 47, 133; MICHAEL, *J. pr.* [2] 60, 455; *B.* 39, 2787). Durch Lösen von $CH_2Cl\cdot CCl:CH_2$ in konz. Schwefelsäure und Destillieren der Lösung mit Wasser (HENRY, *B.* 5, 190, 966). Aus Brompropylen oder Chlorpropylen (erhalten aus Propylenbromid bezw. Propylenchlorid und alkoh. Kalilauge) mit Quecksilberoxyd und unterchloriger Säure (LINNEMANN, *A.* 138, 122). — *Darst.* Man leitet in 40 Tle. Aceton, in welchem sich 10 Tle. Marmor befinden, Chlor ein, während man 18—20 Tle. Wasser zutropfen läßt und die Temperatur gegen 60° hält. Die Reaktion ist beendet, wenn nur noch wenig Marmor vorhanden ist; dann überläßt man das Reaktionsprodukt 24 Stunden sich selbst und fraktioniert die obere Schicht desselben (FRITSCH, *B.* 26, 597; *A.* 279, 313; D. R. P. 69039; *Frdl.* III, 9; KLING, *Bl.* [3] 33, 322; *A. ch.* [8] 5, 475). Durch Elektrolysieren einer Mischung von 3 Vol. Aceton mit 2 Vol. Salzsäure unter Kühlung (RICHARD, *C. r.* 133, 878). — Flüssig. Kp: 119°; spez. Gew.: 1,162 bei 16° (LINNEMANN, *A.* 134, 171). Kp: 117—118°; spez. Gew.: 1,158 bei 13° (CLOËZ, *A. ch.* [6] 9, 158). Nimmt beim Stehen einen heftigen Geruch an, der ihm durch Waschen mit schwach alkalischem Wasser genommen werden kann (CL.). Färbt sich mit der Zeit; ist sehr lange farblos zu erhalten, wenn es in halbgefüllten Flaschen im Licht aufbewahrt wird (KLING, *A. ch.* [8] 5, 478). Leicht löslich in

Alkohol, Äther und Chloroform, löslich in Wasser; verbindet sich nicht mit Wasser (LINNEMANN, *A.* 134, 171; CL.). Mol. magnetische Empfindlichkeit: PASCAL, *Bl.* [4] 5, 1113. — Liefert beim Durchleiten durch eine auf 450° erhitzte Röhre ein Gemisch von Acetaldehyd, Aceton und Crotonaldehyd (NEF, *A.* 335, 278). Feuchtes Silberoxyd oxydiert zu Glykolsäure, Essigsäure und Ameisensäure (L., *A.* 134, 172). Zink und Salzsäure reduzieren zu Aceton (L., *A.* 134, 171). Bei längerer Berührung mit wäßrigem Alkali wird 1 Äq. Alkali neutralisiert (ASTRUC, MURCO, *C. r.* 131, 944). Kaliumsulfit bildet Acetonsulfonsäure (BENDER, *Z.* 1870, 162; vgl. KRIWAXIN, *Z.* 1871, 267). Geschwindigkeit der Reaktion mit Natriumthiosulfat: SLATOR, TWISS, *Soc.* 95, 96. Trocknes Ammoniak erzeugt Aminoaceton (CLOËZ; vgl. dagegen GABRIEL, PINKUS, *B.* 26, 2197). Durch vorsichtige Einw. von Hydroxylamin entsteht das Chloracetoxim (SCHOLL, MATTHAIOPOULOS, *B.* 29, 1552); die Reaktion geht aber leicht weiter, unter Bildung von Methylglyoxim $CH(:NOH)\cdot C(:NOH)\cdot CH_3$ (HANTZSCH, WILD, *A.* 289, 285, 292). Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,48) entstehen Chlormethylnitrolsäure $CCl(NO_2):N\cdot OH$ und Oxalsäure (PONZIO, *G.* 37 II, 41). Chloraceton verbindet sich mit HCN zum Nitril der Chloroxyisobuttersäure $CH_2Cl\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CN$ (BISCHOFF, *B.* 5, 865; FOURNEAU, *Bl.* [4] 5, 229). Liefert mit KCN in Wasser die Verbindung $CH_3\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CN$ (s. Syst. No. 320) (GLUTZ, *J. pr.* [2] 1, 141; OBRÉGIA, *A.* 266, 338). Kaliumacetat erzeugt Acetolacetat $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (HENRY, *B.* 5, 966; BREUER, ZINCKE, *B.* 13, 638; PERKIN, *Soc.* 59, 788; KLING, *A. ch.* [8] 5, 480). Mit Dimethylamin erfolgt Umsetzung zu Dimethylaminoaceton (STOERMER, DZIMSKI, *B.* 28, 2223), mit Trimethylamin Vereinigung zu dem Chlorid $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3Cl$ (s. Syst. No. 358) (NIEMILOWICZ, *M.* 7, 242; FURNÉE, *Ar.* 236, 344). Durch Einw. von Ammoniak auf ein Gemisch aus Chloraceton und Acetessigester entsteht 2.5-Dimethyl-pyrrolcarbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3246) (HANTZSCH, *B.* 23, 1474; KORSCHUN, *B.* 37, 2196), daneben 2.4-Dimethyl-furancarbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 2574) und eine Verbindung $C_7H_{14}O_4$ (s. bei Acetessigester, Syst. No. 280) (FEIST, *B.* 35, 1539, 1545). Bei der Einw. von Oxalessigester und Ammoniak auf Chloraceton entsteht neben viel Oxamid und geringen Mengen eines Pyrrolderivates 5.6-Dioxy-2-oder-3-methyl-pyridincarbonsäure-(4)-äthylester (s. Syst. No. 3349) (FEIST, *B.* 35, 1540, 1552). Bei der Einw. von Acetondicarbonsäureester und Ammoniak wird neben geringen Mengen eines Pyrrolderivates viel 4-Methyl-furancarbonsäure-(3)-essigsäure-(2)-diäthylester (s. Syst. No. 2595) gebildet (FEIST, MOLZ, *B.* 32, 1767; F., *B.* 35, 1539, 1547). Methylmagnesiumhalogenid in Äther erzeugt $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2Cl$ (TIFFENEAU, *C. r.* 134, 775; HENRY, *C. r.* 142, 131 Anm., 494 Anm.; *C.* 1906 II, 1551; *R.* 26, 149); daneben entsteht — durch Einw. von 2 Mol. Methylmagnesiumhalogenid und unter Umlagerung gebildet — $(CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ (HENRY, *C. r.* 145, 24; FOURNEAU, TIFF., *C. r.* 145, 438). Chloraceton liefert bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther in der Kälte und nachfolgender Zers. der gebildeten komplexen Magnesiumverbindung mit kalter verd. Schwefelsäure die Verbindung $C_6H_5\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2Cl$ (TIFFENEAU, *A. ch.* [8] 10, 176); erhitzt man vor der Zers. mit verd. Schwefelsäure die gebildete Magnesiumverbindung auf 130—140°, so entsteht (unter Umlagerung) Phenylaceton $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (T., *C. r.* 137, 990; *A. ch.* [8] 10, 367). — Chloraceton färbt sich mit überschüssiger Pottasche carminrot (MULDER, *B.* 5, 1009).

$C_3H_5OCl + 3HgO + 2HgSO_4$ (DENIGÈS, *A. ch.* [7] 18, 400).

Chloraceton-diäthylacetal $C_7H_{15}O_2Cl = CH_2Cl\cdot C(O\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Chloraceton, Orthoameisensäureester, Alkohol und wenig konz. Schwefelsäure (ARBUSOW, *B.* 40, 3304; *C.* 1908 II, 1339). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{12}: 57°; Kp: 162—163° (unkorr.). D_0^{14}: 1,0002.

1-Chlor-propan-oxim-(2), Chloracetoxim $C_3H_6ONCl = CH_2Cl\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben wenig Methylglyoxim durch allmähliches Eintragen einer kalt gesättigten Lösung von 7,14 g salzsaurem Hydroxylamin und 14 g krystallisierter Soda in 10 g reines Chloraceton bei 0° (SCHOLL, MATTHAIOPOULOS, *B.* 29, 1552). — Öl. Kp_{760}: 171° (unter geringer Zersetzung); Kp_9: 71,2°; Kp_{21}: 84,5°; Kp_{44}: 98° (SCH., M.). — Bei der Einw. von Alkalien wird das Chlor herausgenommen unter Bildung klebriger Produkte; von NH_3 wird Chloracetoxim in das Trioxim des Triacetonylamins, von Piperidin in Piperidinoacetoxim übergeführt (M., *B.* 31, 2396).

1.1-Dichlor-propanon-(2), α.α-Dichlor-β-oxo-propan, α.α-Dichlor-aceton, asymm. Dichlor-aceton $C_3H_4OCl_2 = CHCl_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Aceton (FITTIG, *A.* 110, 40; GLUTZ, FISCHER, *J. pr.* [2] 4, 53; MULDER, *B.* 5, 1007; THEEGARTEN, *B.* 6, 897; BISCHOFF, *B.* 8, 1330; GRABOWSKI, *B.* 8, 1438; CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] 9, 164; TSCHERNIAC, *B.* 25, 2629). Durch Elektrolyse einer Mischung von Aceton und Salzsäure (MU., *B.* 5, 1009). Aus Allylen $CH_3\cdot C\vdots CH$ und unterchloriger Säure (WITTORF, *C.* 1900 II, 29). Durch Erhitzen von Dichloracetessigester $CH_3\cdot CO\cdot CCl_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ mit Salzsäure (CONRAD, *A.* 186, 235; V. MEYER, JANNY, *B.* 15, 1165). — *Darst.* Chemisch reines Aceton wird mit trocknem Chlor in der Kälte völlig gesättigt; zur Entfernung des Chlorwasser-

stoffs erhitzt man das Reaktionsprodukt am Kühler einige Stunden zum Sieden und fraktioniert hierauf (BORSCHE, FITTIG, *A.* **133**, 113). — Flüssig. Kp: 120° (Bo., FIT.); Kp_{737}: 116° (CLOËZ). Spez. Gew.: 1,326 bei 0° (THEEGARTEN, *B.* **6**, 897), 1,234 bei 15° (CLOËZ), 1,236 bei 21° (FIT.). Nach CLOËZ (*A. ch.* [6] **9**, 165) riecht das $\alpha.\alpha$-Dichloraceton unangenehm und greift die Schleimhäute der Augen stark an; nach TSCHERNIAC (*B.* **25**, 2630) dagegen riecht es nicht unangenehm, sondern chloralähnlich, etwas stechend, ist aber ohne Wirkung auf die Schleimhäute. In Wasser wenig löslich (Bo., FIT.). — Beim Erhitzen mit Wasser auf 200° wird Milchsäure gebildet (LINNEMANN, V. ZOTTA, *A.* **159**, 248). Beim Kochen mit K_2CO_3-Lösung von 10% entsteht Acrylsäure (FAWORSKI, *J. pr.* [2] **51**, 557). Bei der Einw. von Kali entstehen Ameisensäure und Essigsäure (MULDER, *Z.* **1868**, 51). Wird beim Kochen mit $NaNO_2$ in Wasser unter Entwicklung von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sauerstoff vollständig zersetzt (WOHL, *B.* **41**, 3606). PCl_5 erzeugt $CHCl_2 \cdot CCl_2 \cdot CH_3$ (Bo., FIT.). Liefert mit Hydroxylamin Methylglyoxim (V. M., J.). Einw. von KSH: MULDER, *B.* **5**, 1008. Verbindet sich mit HCN zum Nitril der Dichloroxyisobuttersäure $CHCl_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CN$ (BISCHOFF, *B.* **8**, 1333).

$\alpha.\alpha$-**Dichloraceton-dimethylacetal** $C_5H_{10}O_2Cl_2 = CHCl_2 \cdot C(O \cdot CH_3)_2 \cdot CH_3$. Flüssigkeit von starkem, campherähnlichem Geruch. Kp_9: 63°; Kp_{767}: 170—171°. Mit organischen Solvenzien leicht mischbar (WOHL, *B.* **41**, 3606).

$\alpha.\alpha$-**Dichloraceton-diäthylacetal** $C_7H_{14}O_2Cl_2 = CHCl_2 \cdot C(O \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_3$. Flüssigkeit von eigenartigem, an Campher erinnerndem Geruch. Kp_8: 76°; Kp_{767}: 183—184°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln (WOHL, *B.* **41**, 3605).

$\alpha.\alpha$-**Dichloracetonschweflige Säure** $C_3H_4O_4Cl_2S = CHCl_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot O \cdot SO_2H$. — $NaC_3H_3O_4Cl_2S + {}^1/_2H_2O$. Blättchen, leicht löslich in Wasser (FITTIG, *A.* **110**, 42).

1.3-Dichlor-propanon-(2), $\alpha.\gamma$-Dichlor-β-oxo-propan, $\alpha.\alpha'$-**Dichlor-aceton, symm. Dichlor-aceton** $C_3H_4OCl_2 = CH_2Cl \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* In kleiner Menge durch Einw. von Chlor auf Aceton (s. u. bei Darst.). Beim Behandeln von symm. Dijodaceton mit AgCl (VÖLKER, *A.* **192**, 93). Bei der Oxydation von symm. Glycerindichlorhydrin $C_3H_6OCl_2$ mit Chromsäuregemisch (MARKOWNIKOW, *Z.* **1871**, 270; *B.* **4**, 562; *Ж.* **5**, 314; GLUTZ, FISCHER, *J. pr.* [2] **4**, 54; vgl. POSNER, ROHDE, *B.* **42**, 3236). Aus $CH_2:CCl \cdot CH_2Cl$ und unterchloriger Säure (HENRY, *C. r.* **94**, 1428). Aus Allen $CH_2:C:CH_2$ und unterchloriger Säure, neben anderen Produkten (SMIRNOW, *C.* **1904 I**, 576). Beim Kochen von Chlor-äthoxy-acetessigester (s. Syst. No. 318) mit verd. Salzsäure (ERLENBACH, *A.* **269**, 18). — *Darst.* Durch Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus 4 Tln. Aceton und 6 Tln. Marmor unter Zutröpfeln von 7 Tln. Wasser, anfangs unter Kühlung (daneben entstehen viel asymm. Dichloraceton und Chloraceton) (FRITSCH, *B.* **26**, 598; *A.* **279**, 316; vgl. BARBAGLIA, *B.* **7**, 468; POSNER, ROHDE, *B.* **42**, 3237; KLING, *Bl.* [3] **33**, 322; *A. ch.* [8] **5**, 475). Aus symm. Glycerindichlorhydrin: MARKOWNIKOW, *A.* **208**, 353; V. HÖRMANN, *B.* **13**, 1707; GRIMAUX, ADAM, *Bl.* [2] **36**, 19; CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] **9**, 168; ERLENBACH, *A.* **269**, 46; POSNER, ROHDE. — Äußerst heftig riechende Tafeln (M., *A.* **208**, 355) oder Nadeln (v. HÖRM.; CLOËZ). F: 45°; Kp: 172,5° (korr.) (MARKOWNIKOW). F: 43°; Kp_{759}: 173—173,4° (korr.); D^{46}_4: 1,3826 (POSNER, ROHDE, *B.* **42**, 3238). Schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich flüchtig (M.); die Dämpfe riechen ätzend und entzünden die Schleimhäute. Ruft im flüssigen Zustande nach einigen Stunden auf der Haut Blasen hervor (M.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Wasser (M.). n_α^{46}: 1,46810; n_D^{46}: 1,47144; n_β^{46}: 1,47763; n_γ^{46}: 1,48361 (P., R.). — Verbindet sich langsam mit Blausäure zu dem Nitril der Dichloroxyisobuttersäure $(CH_2Cl)_2C(OH) \cdot CN$ (GRIMAUX, ADAM, *Bl.* [2] **36**, 20). Mit $C_2H_5 \cdot MgBr$ entsteht die Verbindung $C_2H_5 \cdot C(OH)(CH_2Cl)_2$ (BAYER & Co., D. R. P. 168941; *C.* **1906 I**, 1471; HENRY, *C. r.* **142**, 132).

$\alpha.\alpha'$-**Dichloracetonschweflige Säure** $C_3H_6O_4Cl_2S = (CH_2Cl)_2C(OH) \cdot O \cdot SO_2H$. — $NaC_3H_5O_4Cl_2S + 3H_2O$ (v. HÖRMANN, *B.* **13**, 1708; vgl. MARKOWNIKOW, *A.* **208**, 353). Trikline (HAUSHOFER, *J.* **1881**, 608) Prismen.

1.1.1-Trichlor-propanon-(2), $\alpha.\alpha.\alpha$-**Trichlor-**β-**oxo-propan**, $\alpha.\alpha.\alpha$-**Trichlor-aceton** $C_3H_3OCl_3 = CCl_3 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Diazomethan und Chloral in Äther in der Kälte (SCHLOTTERBECK, *B.* **42**, 2561). — Ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit von nicht unangenehmem, etwas süßlichem Geruch. Kp_{764}: 149°; Kp_{11}: 49°.

1.1.3-Trichlor-propanon-(2), $\alpha.\alpha.\gamma$-**Trichlor-**β-**oxo-propan**, $\alpha.\alpha.\alpha'$-**Trichlor-aceton** $C_3H_3OCl_3 = CHCl_2 \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Behandeln von $CHCl_2 \cdot CO \cdot CH_2Br$ mit einer alkoholischen Lösung von $HgCl_2$ (CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] **9**, 176). — Kp: 172°. — Liefert mit NH_3 kein Chloroform. Mit Anilin und KOH entsteht kein Phenylcarbylamin.

Über uneinheitliches Trichloraceton (wie es z. B. durch Chlorierung von Aceton gewonnen wird) vgl.: BOUIS, *A.* **64**, 317; KRÄMER, *B.* **7**, 257; BISCHOFF, *B.* **8**, 1336; MORAWSKI, *J. pr.* [2] **12**, 380; CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] **9**, 177; COMBES, *A. ch.* [6] **12**, 230; SCHLOTTERBECK, *B.* **42**, 2562.

1.1.1.3-Tetrachlor-propanon-(2), *a.a.a.γ*-**Tetrachlor-β-oxo-propan**, *a.a.a.a'*-**Tetrachlor-aceton, asymm. Tetrachlor-aceton** $C_3H_2OCl_4 = CCl_3\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Man sättigt (methylalkoholhaltiges) Aceton mit Chlor (ohne zu kühlen) (BOUIS, *A.* **64**, 318; BISCHOFF, *B.* **8**, 1340; CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] **9**, 180). Beim Einleiten von Chlor in gekühlten Isopropylalkohol (BROCHET, *C. r.* **119**, 1271; *Bl.* [3] **13**, 117; *A. ch.* [7] **10**, 134). — Flüssig (noch bei —21°) (BRO.). Verbindet sich mit Wasser leicht zu krystallisiertem Hydrat (s. u.). Riecht, besonders bei Verdünnung mit Äther (BRO.), heftig und wirkt auf die Schleimhäute (BI.). Kp: 180—182°; D^{17}: 1,482 (CLOËZ). Kp: 183°; D_4^{15}: 1,624; n_D^{15}: 1,497 (BRO.). — Ammoniak spaltet bei niederer Temperatur in Chloroform und Chloracetamid (CL.). Mit Kalilauge entstehen Chloroform, Chloressigsäure und Trichloressigsäure (BRO.). Gibt mit Kalilauge und Anilin Isonitrilreaktion (BI.).

Hydrat $C_3H_2OCl_4 + 4H_2O$ (BOUIS). Prismen (BI.). F: 46° (BRO.). Verliert das Wasser beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoffgas (BI.).

Verbindung mit Trichloraceton und Wasser $C_3H_2OCl_4 + C_3H_3OCl_3 + 6H_2O$. Prismen. F: 30—32° (BISCHOFF, *B.* **8**, 1341).

1.1.3.3-Tetrachlor-propanon-(2), *a.a.γ.γ*-**Tetrachlor-β-oxo-propan**, *a.a.a'.a'*-**Tetrachlor-aceton symm. Tetrachlor-aceton** $C_3H_2OCl_4 = CHCl_2\cdot CO\cdot CHCl_2$. *B.* Beim Erhitzen von Dichlordibromaceton $CHCl_2\cdot CO\cdot CHBr_2$ mit $HgCl_2$ und Alkohol im Rohr auf 100° (CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] **9**, 182). Aus $\begin{matrix} CO—CCl_2 \\ \vdots \\ CO—CHCl \end{matrix}$ $C(OH)\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1428) oder $\begin{matrix} CO—CCl_2 \\ \vdots \\ CO—CHCl \end{matrix}\!\!>\!CO$ (Syst. No. 694) mit $KClO_3$ und Salzsäure (HANTZSCH, *B.* **21**, 2438). Entsteht neben symm. Tetrachlordiacetyl und Oxalsäure beim Behandeln von Chloranilsäure mit $KClO_3$ und roher Salzsäure (LEVY, JEDLICKA, *A.* **249**, 89; L., WITTE, *A.* **254**, 87). Entsteht neben Dichloressigsäure beim Behandeln von Hexachlortriketohexamethylen $\begin{matrix} CO\cdot CCl_2\cdot CO \\ \vdots \qquad \vdots \\ CCl_2\cdot CO\cdot CCl_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 694) mit Wasser (ZINCKE, KEGEL, *B.* **22**, 1474). — *Darst.* Man sättigt eine Lösung von 1 Tl. Phloroglucin in 10 Tln. Eisessig mit Chlor, verjagt das überschüssige Chlor durch Stehen an der Luft, verdünnt mit Wasser und schüttelt mit Äther aus; die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit $CaCO_3$ neutralisiert, wieder mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand im Vakuum destilliert (ZINCKE, KEGEL, *B.* **22**, 1478). Man trägt allmählich 16 g $KClO_3$ in ein Gemisch aus 20 g salzsaurem symm. Triaminophenol, 30 g H_2O und 86 g roher Salzsäure ein, schüttelt die rötlichgelbe, filtrierte Flüssigkeit mit Äther aus, verdunstet den ätherischen Auszug und behandelt den Rückstand mit verd. Sodalösung; die Sodalösung wird mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand (zur Gewinnung von Hydrat [s. u.]) mit etwas Wasser versetzt (LEVY, CURCHOD, *A.* **252**, 332). — Stechend riechende Flüssigkeit. Siedet fast unzersetzt bei 180—182° (korr.) unter 718 mm (L., J.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (L., J.). Verbindet sich mit Wasser leicht zum krystallisierten Hydrat (s. u.). — Wird von $Zn + H_2SO_4$ in Aceton umgewandelt (L., J.). Liefert mit Phosphorpentachlorid $CHCl_2\cdot CCl_2\cdot CHCl_2$ und $CCl_2{:}CCl\cdot CHCl_2$ (L., C.). Ammoniak erzeugt Tetrachloracetonammoniak $(CHCl_2)_2C(OH)\cdot NH_2$ (s. u.) (L., C.). Alkalien spalten kein Chloroform ab (CL.; L., J.). Verbindet sich mit $NaHSO_3$ (CL.). Liefert mit Phenylhydrazin 4-Benzolazo-1-phenylpyrazol (Syst. No. 3784) (LEVY, WITTE, *A.* **252**, 345; Z., K., *B.* **22**, 1479; vgl. DE NEUFVILLE, v. PECHMANN, *B.* **23**, 3385).

Hydrat $C_3H_2OCl_4 + 4H_2O$. Trikline (LE ROYER, DUPARC, *A.* **252**, 334) Tafeln. F: 48° bis 49° (L., J.). Verliert das Wasser beim Erhitzen, beim Stehen über H_2SO_4 (L., J., Z., K.) oder bei der Einw. von trocknem Chlorwasserstoff (CL.).

1.1.3.3-Tetrachlor-2-amino-propanol-(2), **Tetrachloraminoisopropylalkohol, symm. Tetrachloracetonammoniak** $C_3H_5ONCl_4 = (CHCl_2)_2C(OH)\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in eine Lösung von wasserfreiem symm. Tetrachloraceton in Äther (LEVY, CURCHOD, *A.* **252**, 338). — Nädelchen (aus Benzol). Schmilzt bei 110° bis 111° unter Zersetzung. Sublimiert unterhalb 100°. Leicht löslich in Alkohol. Löst sich ziemlich leicht in Wasser; die Lösung entwickelt in der Wärme Tetrachloraceton.

Pentachlor-propanon, *a.a.a.γ.γ*-**Pentachlor-β-oxo-propan, Pentachloraceton** $C_3HOCl_5 = CCl_3\cdot CO\cdot CHCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Aceton an der Sonne, neben Hexachloraceton (CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] **9**, 192; vgl. S. CLOËZ, *A.* **111**, 180; **122**, 120). Beim Einleiten von Chlor in eine konz. Lösung von citronensaurem Natrium (PLANTAMOUR, *Berzel. Jahresber.* **26**, 429; vgl. STÄDELER, *A.* **111**, 299; S. CLOËZ, *A.* **122**, 120; GRIMAUX, *Bl.* [2] **22**, 26). Beim Destillieren von Chinasäure (oder Citronen-, Gallus-, Salicylsäure, Indigo usw.) mit HCl und $KClO_3$ (STÄDELER, *A.* **111**, 293). Beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch von (60 g) Chloranilsäure, (20 g) Jod und (20 g) Wasser (LEVY, JEDLICKA, *A.* **249**, 87). — *Darst.* Man leitet Chlor durch eine auf 100° erhitzte Citronensäurelösung (2 Tle. Citronensäure, 3 Tle. Wasser) (CH. CLOËZ). Man stellt durch Einleiten von Chlor in ein Gemisch

aus 4 Tln. Aceton und 6 Tln. Marmor unter Zutröpfeln von 7 Tln. Wasser ein Gemisch niedriger chlorierter Acetonderivate her und behandelt dieses im Sonnenlichte mit Chlor; zunächst tritt Selbsterwärmung ein, später muß erhitzt werden (FRITSCH, *B.* 26, 598; *A.* 279, 317). — Nach Chloral riechende Flüssigkeit (ST.). Kp: 192° bei 753 mm (CH. CLOËZ). D^{15}: 1,69 (F.). Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig (ST.). Wasser löst bei 0° $^1/_{10}$ seines Volumens auf; die wäßrige Lösung trübt sich beim Erwärmen milchig (ST.). Verbindet sich mit Wasser bei 0° leicht zum krystallisierten Hydrat (s. u.). — Geht durch Erhitzen mit PCl_5 auf 180° in 1.1.1.2.2.3.3-Heptachlorpropan über (F., *A.* 297, 314). Liefert mit verdünnter Kalilauge Chloroform und Dichloressigsäure; mit Anilin und verdünnter Essigsäure entstehen Chloroform und Dichloressigsäureanilid (CH. CL.; F.).

Hydrat $C_3HOCl_5 + 4H_2O$. Tafeln. F: 15—17° (ST.).

Hexachlorpropanon, *a.a.a.γ.γ.γ*-**Hexachlor-*β*-oxo-propan, Hexachloraceton, Perchloraceton** $C_3OCl_6 = CCl_3 \cdot CO \cdot CCl_3$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in Aceton an der Sonne, neben Pentachloraceton (CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] 9, 202). Durch Einleiten von Chlor in jodhaltiges Glycerin, neben anderen Produkten (ZAHARIA, *C.* 1896 I, 100). Beim Sättigen einer konzentrierten wäßrigen Citronensäurelösung mit Chlor im Sonnenlichte (CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] 9, 201; vgl. PLANTAMOUR, *Berzel. Jahresb.* 26, 428; STÄDELER, *A.* 111, 299; S. CLOËZ, *A.* 122, 120). — Flüssigkeit, die beim Erwärmen einen stechenden Geruch entwickelt (CH. CL.). Erstarrt im Kältegemisch zu Tafeln, die bei —2° schmelzen (CH. CL.). Siedet unzersetzt bei 202—204° (CH. CL.). Spez. Gew.: 1,744 bei 12° (S. CLOËZ, *A.* 122, 120). Wenig löslich in Wasser; verbindet sich mit Wasser zu einem krystallisierten Hydrat (s. u.). — Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 120° in Chloroform und Trichloressigsäure; Ammoniak erzeugt Chloroform und Trichloracetamid (CH. CL.).

Hydrat $C_3OCl_6 + H_2O$. Blätter. F: 15° (P.). Fast unlöslich in Wasser (CH. CLOËZ).

Brom-propanon, Bromaceton $C_3H_5OBr = CH_2Br \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man trägt 1 Mol.-Gew. Brom in eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Aceton in dem zehnfachen Volumen Wasser ein und destilliert das ausgefällte Öl im Dampfstrome (SOKOLOWSKY, Ж. 8, 330; *B.* 9, 1687). Man leitet 138 Tle. Brom durch einen Luftstrom in 100 Tle. gut gekühltes, reines Aceton (EMMERLING, WAGNER, *A.* 204, 29). Durch Einleiten von Bromdämpfen in 4 Tle. Aceton, in dem sich 1 Tl. Marmor befindet, unter allmählichem Zugießen von $2^1/_2$ Tln. Wasser bei 28—31° (SCHOLL, MATTHAIOPOULOS, *B.* 29, 1555). Aus Aceton und Brom in Essigsäure bei 70° (NEF, *A.* 335, 259). Durch Elektrolysieren einer Mischung von Aceton mit Bromwasserstoffsäure bei 35—40° (RICHARD, *C. r.* 133, 879). Bei mehrtägigem Stehen von Chloraceton mit wäßrig-methylalkoholischer Bromkaliumlösung (SCH., M.). Das durch Bromieren von Aceton gewonnene Produkt enthält Dibromaceton beigemengt (SCH., M.), von dem es nach Waschen mit Wasser und Trocknen über Natriumsulfat durch Vakuumdestillation getrennt werden kann (BRENDLER, TATEL, *B.* 31, 2684). — Stechend riechende Flüssigkeit; der Dampf reizt heftig zu Tränen. Färbt sich, selbst im geschlossenen Gefäß und unter Lichtabschluß aufbewahrt, rasch violett (E., W.; B., T.). Kp_{13-14}: 48—53° (B., T.); Kp_8: 31,4°; Kp_{725}: 136,5° (in kleinen Mengen ohne Zersetzung) (SCH., M.); Kp_{40}: 72—77° (SIMONCINI, *G.* 31 II, 497); Kp_{18}: 38—46° (N). D^{23}: 1,634 (N.). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aceton (E., W.). — Verbindet sich mit Natriumdisulfit sowie mit trocknem Ammoniak zu krystallisierten Verbindungen (SOK.). Über die Einw. von Silberoxyd und Wasser auf Bromaceton vgl.: EMMERLING, *B.* 6, 23; E., W., *A.* 204, 31; BREUER, ZINCKE, *B.* 13, 638 Anm; SIMONCINI, *G.* 31 II, 496. Über die Einw. von K_2CO_3 vgl.: E., W.; PERKIN, *Soc.* 59, 786. Mit Kaliumacetat entsteht Acetolacetat (BR., Z.; N.).

Bromacetoxim $C_3H_6ONBr = CH_2Br \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus 50 g Bromaceton, 24 g $NH_3O \cdot HCl$ und 50 g kryst. Soda, gelöst in Wasser, bei 0° (SCHOLL, MATTHAIOPOULOS, *B.* 29, 1556). — Nadeln (aus Ligroin). F: 36,5°. Kp_3: 82,8° (in kleinen Mengen ohne Zersetzung). Verpufft, rasch erhitzt. Greift heftig die Augen an.

3-Chlor-1-brom-propanon-(2), *a*-**Chlor-*a'*-brom-aceton** $C_3H_4OClBr = CH_2Br \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Oxydation von Glycerinchlorbromhydrin $CH_2Br \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$ (THEEGARTEN, *B.* 6, 1276). — Stechend riechende Krystalle. F: 34—35,5°. Kp: 177—180°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther. — Liefert mit Natriumdisulfit eine in Schuppen krystallisierende Verbindung.

3.3-Dichlor-1-brom-propanon-(2), *a.a*-**Dichlor-*a'*-brom-aceton** $C_3H_3OCl_2Br = CH_2Br \cdot CO \cdot CHCl_2$. *B.* Durch Behandlung von *a.a*-Dichloraceton mit wenig Brom (CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] 9, 176). — Kp_{25}: 111°. — Liefert mit Quecksilberchlorid in Alkohol *a.a.a'*-Trichloraceton.

3.3.3-Trichlor-1-brom-propanon-(2), *a.a.a*-**Trichlor-*a'*-brom-aceton** $C_3H_2OCl_3Br = CH_2Br \cdot CO \cdot CCl_3$. *B.* Beim Behandeln von (nicht reinem ?) *a.a.a*-Trichloraceton mit Brom bei 100° (CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] 9, 213). — Sehr hygroskopische Flüssigkeit. Kp: 190°; Kp_{25}: 107°. — Wird von NH_3 in Chloroform und Bromacetamid zerlegt.

Hydrat $C_3H_2OCl_3Br + 4H_2O$. Tafeln. Schmilzt unzersetzt bei 48°. Verliert im Vakuum leicht das Wasser.

1.1.3.3-Tetrachlor-1-brom-propanon-(2), *a.a.a'.a'*-**Tetrachlor-*a*-brom-aceton** $C_3HOCl_4Br = CCl_2Br\cdot CO\cdot CHCl_2$. *B.* Entsteht neben CO_2 und Dichlorbrommethan bei 8-stdg. Erhitzen von (5 g) Hexachlordibromacetylaceton $CCl_2Br\cdot CO\cdot CCl_2\cdot CO\cdot CCl_2Br$ mit (5 g) Wasser auf 150—160° (ZINCKE, KEGEL, *B.* **23**, 237). — Stechend riechendes Öl. Kp: 112—114° bei 30 mm. Spez. Gew.: 1,9582 bei 15°.

1.1-Dibrom-propanon-(2), *a.a*-**Dibrom-aceton, asymm. Dibrom-aceton** $C_3H_4OBr_2 = CHBr_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Aceton und 2 Mol.-Gew. Brom bei Gegenwart von viel Wasser (SOKOLOWSKY, *B.* **9**, 1688). Aus Allylen und unterbromiger Säure (WITTORF, *C.* **1900** II, 29). — Flüssig. Läßt sich mit Wasserdämpfen übertreiben. Spez. Gew.: 2,5. Riecht weniger heftig als Bromaceton. — Liefert mit Natriumdisulfit eine krystallinische Verbindung.

1.3-Dibrom-propanon-(2), *a.a'*-**Dibrom-aceton, symm. Dibrom-aceton** $C_3H_4OBr_2 = CH_2Br\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Aus symm. Dijodaceton und AgBr (VÖLKER, *A.* **192**, 96). Beim Behandeln von 50 g symm. Glycerindibromhydrin mit 25 g $K_2Cr_2O_7$, 40 g H_2SO_4 und 40 g H_2O (HJELT, SIVEN, *B.* **21**, 3288). — Nadeln. F: 24° (V.). Zersetzt sich beim Destillieren an der Luft, destilliert fast unzersetzt im Vakuum (H., S.). Spez. Gew.: 2,167 bei 18° (H., S.). Leicht löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff.

a.a'-**Dibromacetonschweflige Säure** $C_3H_6O_4Br_2S = CH_2Br\cdot C(OH)(O\cdot SO_2H)\cdot CH_2Br$. — $NaC_3H_5O_4Br_2S + 1^1/_2(?)H_2O$. Rhombische (WICK, *B.* **21**, 3289; vgl. GROTH, Chemische Krystallographie, Bd. III [Leipzig 1910], S. 198) Tafeln.

1.3-Dichlor-1.1-dibrom-propanon-(2), *a.a'*-**Dichlor-*a.a*-dibrom-aceton** $C_3H_2OCl_2Br_2 = CClBr_2\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Behandeln von symm. Dichloraceton mit Brom (CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] **9**, 209; vgl. POSNER, ROHDE, *B.* **42**, 3233). Beim Erhitzen von symm. Glycerindichlorhydrin mit Brom (CARIUS, *A.* **155**, 35). Beim Kochen von Dichlordibromacetessigsäureäthylester (Syst. No. 280) mit alkoholischer Salzsäure (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* **16**, 1552; vgl. Co., *B.* **29**, 1045). — *Darst.* Man erhitzt 1 Mol.-Gew. symm. Glycerindichlorhydrin mit 3 Mol.-Gew. Brom und dem halben Volumen Wasser auf 110° bis zum annähernden Verschwinden des Broms (CLAUS, LINDHORST, *B.* **13**, 1209; vgl. GRIMAUX, ADAM, *Bl.* [2] **32**, 14). — Blättchen, die bei Blutwärme schmelzen (CLAUS, LINDHORST, *B.* **13**, 1210). Kp_{15}: 140—141° (GR., A.). Verbindet sich mit Wasser leicht zum krystallisierten Hydrat (s. u.). — Wird durch Jodwasserstoffsäure oder Zink und Schwefelsäure zu Aceton reduziert (LANGE, *B.* **6**, 98). Beim Erhitzen mit 10 Vol. Alkohol auf 160° erhält man C_2H_5Cl, C_2H_5Br, Ameisen- und Glykolsäure (CA.). Konz. Barytlösung erzeugt in der Kälte einen Niederschlag, der mit Mineralsäuren Ameisensäure und Glykolsäure liefert (CLAUS, LINDHORST).

Hydrat $C_3H_2OCl_2Br_2 + 4H_2O$. Rhombische (WOLFF, *A.* **150**, 33; vgl. CARIUS, *A.* **155**, 40) sechsseitige Tafeln (aus wäßr. Alkohol). F: 55—56° (GRIMAUX, ADAM). An der Luft beständig; verliert das Wasser über Schwefelsäure (CA.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther (CA.).

3.3-Dichlor-1.1-dibrom-propanon-(2), *a.a*-**Dichlor-*a'.a'*-dibrom-aceton** $C_3H_2OCl_2Br_2 = CHBr_2\cdot CO\cdot CHCl_2$. *B.* Beim Behandeln von asymm. Dichloraceton mit Brom bei 100° (CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] **9**, 211). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Kp: 120° bei 25 mm. Spez. Gew.: 2,193. — Liefert mit NH_3 kein $CHCl_2Br$.

Hydrat $C_3H_2OCl_2Br_2 + 4H_2O$. Heftig riechende Tafeln. Zersetzt sich rasch an der Luft.

1.1.3.3-Tetrachlor-1.3-dibrom-propanon-(2), *a.a.a'.a'*-**Tetrachlor-*a.a'*-dibrom-aceton, symm. Tetrachlor-dibrom-aceton** $C_3OCl_4Br_2 = CCl_2Br\cdot CO\cdot CCl_2Br$. *B.* Beim Erhitzen von $\begin{matrix}CO-CCl_2\\ \vdots\\ CO-CCl_2\end{matrix}\!\!>C(OH)\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1428) mit überschüssigem Brom und Wasser auf 130° (HANTZSCH, *B.* **22**, 2847). Aus $\begin{matrix}CO-CHBr\\ CO-CHBr\end{matrix}\!\!>CO$ (Syst. No. 694) mit unterchloriger Säure und etwas Salzsäure (LANDOLT, *B.* **25**, 857). — Krystalle (aus heißer Salpetersäure). F: 53° (H.). — NH_3 erzeugt Dichlorbromacetamid (H.; L.).

1.1.1-Tribrom-propanon-(2), *a.a.a*-**Tribrom-aceton** $C_3H_3OBr_3 = CBr_3\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben Isopropylbromid aus Isopropylalkohol und Brom (ÉTARD, *C. r.* **114**, 754). — Siedet bei 255° unter Zersetzung. — Mit Ammoniak entsteht Bromoform.

3-Chlor-1.1.1-tribrom-propanon-(2), *a*-**Chlor-*a'.a'.a'*-tribrom-aceton** $C_3H_2OClBr_3 = CBr_3\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chloraceton und Brom bei 100°; man übergießt das Reaktionsprodukt mit H_2O und zerlegt das auskrystallisierte Hydrat durch Chlorwasserstoffgas (CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] **9**, 207). — Heftig riechende Flüssigkeit. Kp: 215°; Kp_{25}: 130°. Spez. Gew.: 2,270. — Wird von wäßrigem Ammoniak in $CHBr_3$ und Chloracetamid zerlegt.

Hydrat $C_3H_2OClBr_3 + 4H_2O$. Tafeln. Wenig löslich in Wasser, ziemlich in Alkohol. Zersetzt sich an der Luft (CL.)

1-Chlor-1.1.3-tribrom-propanon-(2) (?), α-Chlor-α.α.α'-tribrom-aceton (?) $C_3H_2OClBr_3 = CClBr_2 \cdot CO \cdot CH_2Br$ (?). *B.* Durch längeres Erhitzen von (1 Mol.-Gew.) symm. Glycerindichlorhydrin mit (3 Mol.-Gew.) Brom und dem halben Volumen Wasser auf 110° (CLAUS, LINDHORST, *B.* 13, 1210). — Rhombische (?) (FRIEDLÄNDER, *B.* 13, 1210) Prismen. F: 50°.

1.3.3-Trichlor-1.1.3-tribrom-propanon-(2), α.α.α'-Trichlor-α.α'.α'-tribrom-aceton $C_3OCl_3Br_3 = CClBr_2 \cdot CO \cdot CCl_2Br$. *B.* Beim Versetzen einer wäßrigen Lösung von $\begin{matrix} CO \cdot CHCl \\ \vdots \\ CO \cdot CCl_2 \end{matrix}\!\!>\!C(OH) \cdot CO_2H$ (Syst. No. 1428) oder von $\begin{matrix} CO \cdot CHCl \\ \vdots \\ CO \cdot CCl_2 \end{matrix}\!\!>\!CO$ (Syst. No. 694) mit überschüssigem Brom (HANTZSCH, *B.* 21, 2437). — Spieße. F: 57°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther. Löst sich schwer und nicht unzersetzt in Alkohol.

1.1.1.3-Tetrabrom-propanon-(2), α.α.α.α'-Tetrabrom-aceton, asymm. Tetrabromaceton $C_3H_2OBr_4 = CBr_3 \cdot CO \cdot CH_2Br$. *B.* 1 Tl. Aceton wird unter Kühlung allmählich mit 10 Tln. Brom vermischt (MULDER, *J. pr.* [1] 91, 475). Beim Erhitzen des Lactons $\begin{matrix} OC\!-\!CH_2\!-\!C(CH_3) \cdot CO_2H \\ \vdots \qquad\qquad \vdots \\ OC\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!O \end{matrix}$ (Syst. No. 2620) oder der aus diesem durch Einw. von Brom erhältlichen Säure $C_6H_5O_5Br$ (s. bei dem erwähnten Lacton) in wäßriger Lösung mit Brom (DE JONG, *R.* 22, 286). — Nadeln. F: 37—38° (DE J.). — Wird durch $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur partiell in Pentabromaceton verwandelt (DE J.). Wird von NH_3 in Bromoform und Bromacetamid zerlegt (CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] 9, 214).

Hydrat $C_3H_2OBr_4 + 4H_2O$. Prismen und Tafeln (M.). F: 62° (DE J.; vgl. ZINCKE, KEGEL, *B.* 23, 1725).

1.1.3.3-Tetrabrom-propanon-(2), α.α.α'.α'-Tetrabrom-aceton, symm. Tetrabromaceton $C_3H_2OBr_4 = CHBr_2 \cdot CO \cdot CHBr_2$. *B.* Beim Versetzen einer konz. Lösung von Acetondicarbonsäure mit Brom (LEDERER, D.R.P. 98009; *Frdl.* V, 711). — Gelblich gefärbtes Öl. Zersetzt sich beim Erwärmen. Mit Alkalien wird kein Bromoform gebildet.

3.3-Dichlor-1.1.1.3-tetrabrom-propanon-(2), α.α-Dichlor-α.α'.α'.α'-tetrabrom-aceton, asymm. Dichlor-tetrabrom-aceton $C_3OCl_2Br_4 = CBr_3 \cdot CO \cdot CCl_2Br$. *B.* Beim Erhitzen von $\begin{matrix} C(OH) \cdot CCl_2 \\ \vdots \\ CCl\!-\!\!-\!CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C(OH) \cdot CO_2H$ (Syst. No. 1397) mit (10 Tln.) Brom und (1 Tl.) Wasser auf 120° (HANTZSCH, *B.* 22, 1254). — Spieße. F: 80—81°. Leicht löslich in Äther und $CHCl_3$. Krystallisiert unzersetzt aus siedender konz. Salpetersäure. — Liefert mit NH_3 Tribromacetamid und Dichlorbromacetamid.

1.3-Dichlor-1.1.3.3-tetrabrom-propanon-(2), α.α'-Dichlor-α.α.α'.α'-tetrabrom-aceton, symm. Dichlor-tetrabrom-aceton $C_3OCl_2Br_4 = CClBr_2 \cdot CO \cdot CClBr_2$. *B.* Entsteht neben $CHClBr_2$ beim Vermischen von 2 Tln. Chloranilsäure mit 20 Tln. Wasser und 5 Tln. Brom (STENHOUSE, *A. Spl.* 8, 17; LEVY, JEDLICKA, *A.* 249, 68). — Monokline (FOCK, *A.* 249, 70) Prismen (aus Eisessig). F: 79,5° (ST.). Destilliert unzersetzt bei 156—157° bei 3 mm (L., J.). Leicht löslich in CS_2, Äther, Benzol, siedendem Eisessig, unlöslich in Wasser (L., J.). — Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol (ST.). Kochen mit Barytwasser erzeugt $CHClBr_2$ (L., J.). Beim Einleiten von NH_3 in die ätherische Lösung entstehen $CHClBr_2$ und Chlordibromacetamid (L., J.).

Pentabrompropanon, Pentabromaceton C_3HOBr_5. *B.* Durch Zufügen von 12 Tln. Brom zu 1 Tl. Aceton (MULDER, *J.* 1864, 330; vgl. S. CLOËZ, *A.* 111, 178; 122, 121; STEINER, *B.* 7, 505, 1284; GRIMAUX, *Bl.* [2] 22, 22). Aus asymm. Tetrabromaceton und $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (DE JONG, *R.* 22, 288). Durch Oxydation von Tetrabromdiacetyl mit H_2O_2 (KELLER, MAAS, *C.* 1898 I, 24). Beim Erwärmen von Hepta- oder Oktabrom-acetylaceton (Syst. No. 95) mit Wasser (bezw. mit Alkohol) auf 150° (BENEDIKT, *A.* 189, 168; ZINCKE, KEGEL, *B.* 23, 1719, 1725). Aus Acetondicarbonsäure und Brom (LEDERER, D. R. P. 98009; *Frdl.* V, 711; BERGESIO, SABBATANI, *C.* 1899 I, 596; vgl. WÖHLK, *Fr.* 41, 91). Aus wäßr. Brenztraubensäure und 4 Atom-Gew. Brom bei 100° (WICHELHAUS, *A.* 152, 260). Aus citronensaurem Kalium und Brom (CAHOURS, *A.* 64, 351; vgl. GRIMAUX, *Bl.* [2] 22, 24). Aus γ-Pyron und Brom in Gegenwart von Jod, Eisenchlorid oder Phosphor entsteht ein Perbromid, welches bei der Zers. mit Wasserdampf Pentabromaceton, Brom- und 3.5-Dibrom-pyron liefert (FEIST, BAUM, *B.* 38, 3566; vgl. F., *B.* 39, 3660; 40, 3647). Aus Chelidonsäure und Brom (WILDE, *A.* 127, 167). — Rhombische (DITSCHEINER, FRIEDLÄNDER, *J.* 1878, 626) Nadeln aus Alkohol (CAHOURS; MULDER; GRIMAUX) oder aus Eisessig und Wasser (KELLER, MAAS); Prismen aus Äther (GRIMAUX; KELLER, MAAS). F: 72,8° (KELLER, MAAS), 73° (korr.) (WÖHLK, *Fr.* 41, 83), 74—75° (CAHOURS), 75° (MULDER; GRIMAUX), 76° (BENEDIKT; LEDERER). Sublimiert bei höherer Temperatur (GRIMAUX; KELLER, MAAS). Riecht eigenartig durchdringend (GRIMAUX; KELLER, MAAS). Ist mit Wasserdämpfen flüchtig (GRIMAUX; FEIST, BAUM). Unlöslich in Wasser,

sehr leicht löslich in den organischen Solvenzien. — Gibt an $AgNO_3$ drei Atome Brom ab (BERGESIO, SABBATANI). Mit Alkalien entsteht Bromoform (CAHOURS; MULDER; CLOËZ; GRIMAUX). Ammoniak erzeugt Dibromacetamid (CLOËZ; BENEDIKT).

Chlor-pentabrom-propanon, Chlor-pentabrom-aceton $C_3OClBr_5 = CBr_3 \cdot CO \cdot CClBr_2$. *B.* Beim Erhitzen von $\begin{matrix} C(OH)\cdot CHCl \\ \ddot{} \\ CCl \cdot CH_2 \end{matrix} > C(OH) \cdot CO_2H$ (Syst. No. 1397) mit (10 Tln.) Brom und (1 Tl.) Wasser auf 100° (HANTZSCH, *B.* **22**, 1255). Durch Erwärmen von $\begin{matrix} CO—CHCl \\ \dot{} \\ CO—CH_2 \end{matrix} > CO$ (Syst. No. 694) mit Brom und Wasser (HENLE, *A.* **350**, 366). — Spieße oder Blättchen (aus Ligroin). F: 99° (HE.). — Liefert mit NH_3 Tribromacetamid und Chlordibromacetamid (HA.).

Hexabrompropanon, Hexabromaceton, Perbromaceton $C_3OBr_6 = CBr_3 \cdot CO \cdot CBr_3$. *B.* Aus salzsaurem Triaminophenol und überschüssigem Brom (WEIDEL, GRUBER, *B.* **10**, 1145). Beim Behandeln von Bromanilsäure (STENHOUSE, *A. Spl.* **8**, 21; HANTZSCH, SCHNITER, *B* **20**, 2040; LEVY, JEDLICKA, *A.* **249**, 80) oder $\begin{matrix} CO—CHBr \\ \dot{} \\ CO—CBr_2 \end{matrix} > CO$ (HANTZSCH, *B.* **21**, 2441) mit Brom und Wasser. — Monokline (vgl. GROTH, Chemische Krystallographie, Bd. III [Leipzig 1910], S. 198) Prismen (aus $CHCl_3$) (W., G.). F: 107—109° (W., G.), 110,5° (ST.), 112° (H., SCH.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in CS_2, $CHCl_3$, Benzol und reinem Äther; löst sich unter Zersetzung in Alkohol (ST.; W., G.). — Natriumamalgam führt in Isopropylalkohol über (W., G.). Kochende konzentrierte Salpetersäure ist ohne Wirkung; beim Erhitzen damit im Rohr auf 150° entstehen CO_2 und Brompikrin (W., G.). Beim Kochen mit schwacher Natronlauge tritt Spaltung in CO_2 und $CHBr_3$ ein (W., G.). Ammoniakgas, über Perbromaceton geleitet, bildet Tribromacetamid und Bromoform (W., G.). Liefert mit Phenylhydrazin in Äther Brombenzol und andere Körper (L., J.; vgl. BENDER, *B.* **20**, 2751).

Jodpropanon, Jodaceton $C_3H_5OI = CH_2I \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Aceton, Jod und Jodsäure (DE CLERMONT, CHAUTARD, *C. r.* **100**, 745). Aus Chloraceton und KI (GLUTZ, FISCHER, *J. pr.* [2] **4**, 53). — *Darst.* Durch 48-stdg. Stehen von 20 g Chloraceton mit einer konz., wäßrigen, mit Methylalkohol versetzten Lösung von 40 g KI (SCHOLL, MATTHAIOPOULOS *B.* **29**, 1558). — Schwach gelbliche Flüssigkeit von unerträglichem Geruch (SCH., M.). Kp_{11}: 58,4° (SCH., M.). D^{15}: 2,17 (DE CL., CH.). — Wird bei längerem Stehen im Vakuum oder bei der Einw. von Säuren in symm. Dijodaceton umgewandelt (DE CL., CH.).

Jodacetoxim $C_3H_6ONI = CH_2I \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. Prismen (aus Petroläther). F: 64,5° (SCH., M., *B.* **29**, 1558).

1.3-Dijod-propanon-(2), α.α'-Dijod-aceton, symm. Dijod-aceton $C_3H_4OI_2 = CH_2I \cdot CO \cdot CH_2I$. *B.* Aus Aceton und ICl_3 (SIMPSON, *Z.* **1867**, 375). Beim Erwärmen von symm. Dichloraceton in wäßriger Lösung mit KI (VÖLKER, *A.* **192**, 95). Beim Stehen von Jodaceton im Vakuum oder beim Behandeln desselben mit Mineralsäuren (DE CLERMONT, CHAUTARD, *C. r.* **100**, 747). — *Darst.* Man löst je 96 g festes ICl_3 in 1 l Wasser, gibt 48 g Aceton hinzu und erwärmt bis zur beginnenden Trübung (V.). Durch allmähliches Zugeben einer Lösung von 2 Tln. Krystallsoda in 20 Tln. Wasser zu einem Gemenge von 1 Tl. Acetondicarbonsäure, gelöst in der 20fachen Menge Wasser, und 4 Tln. Jod (LEDERER, D. R. P. 95440; *Frdl.* V, 710). — Nadeln. F: 65—66° (L.). Ist geruchlos (L.). Nicht unzersetzt flüchtig (V.). Wenig löslich in kaltem $CHCl_3$, CS_2, leicht in Benzol, Äther, Aceton (V.). — Wird von Chlorsilber in symm. Dichloraceton übergeführt (V.). Wird von Zink und Essigsäure, und ebenso von Mercurojodid bei Gegenwart von Wasser zu Aceton reduziert (V.).

1.1.3.3-Tetrajod-propanon-(2), α.α.α'.α'-Tetrajod-aceton, symm. Tetrajod-aceton $C_3H_2OI_4 = CHI_2 \cdot CO \cdot CHI_2$. *B.* Aus Acetondicarbonsäure durch Einw. von Jodsäurelösung (ANGELI, LEVI, *G.* **23** II, 97) oder von Jod in Gegenwart von HgO (LEDERER, D. R. P. 95440; *Frdl.* V, 710). — Gelbe Nadeln. F: 142° (Bräunung). Sehr leicht löslich in Aceton (A., LEV.).

Pentajodpropanon, Pentajodaceton $C_3HOI_5 = CI_3 \cdot CO \cdot CHI_2$. *B.* Aus Pyromekonsäure durch Jodsäure (PERATONER, LEONARDI, *G.* **28** II, 299). In eine Lösung von 6 Tln. Acetondicarbonsäure und 4 Tln. Kaliumbromat in 15 Tln. Wasser werden allmählich 20 Tle. Jod eingetragen (LEDERER, D. R. P. 95440; *Frdl.* V, 710). — Hellgelbes krystallinisches Pulver. F: gegen 164° (LED.). Sehr leicht zersetzlich (P., LEO.). — Wird durch HI zu Aceton reduziert, durch verdünnte Kalilauge in Jodoform, CO_2 und Formaldehyd gespalten (P., LEO.). Beim Erwärmen mit Sodalösung entsteht Dijodaceton (LED.).

Hexajodpropanon, Hexajodaceton, Perjodaceton $C_3OI_6 = CI_3 \cdot CO \cdot CI_3$. *B.* Zu einem Gemenge von 10 Tln. Acetondicarbonsäure, in der 10fachen Menge Wasser gelöst, und 20 Tln Jod werden allmählich 9 Tle. Jodsäure hinzugefügt (unter Kühlung) (Lederer, D. R. P. 95440; *Frdl.* V, 709). — Hellgelbes krystallinisches Pulver. Schmilzt gegen 78° nach vorhergehendem Sintern. — Spaltet beim Kochen mit Wasser Jod ab und geht dabei in Penta-, bezw. Tetrajodaceton über. Auch die meisten organischen Lösungsmittel wirken zersetzend. Verdünnte Natronlauge bildet Jodoform.

Isonitroso-aceton $C_3H_5O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot CH : N \cdot OH$ s. Syst. No. 95.

Nitropropanon, Nitroaceton $C_3H_5O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NO_2$ bezw. $CH_3 \cdot CO \cdot CH : NO_2H$. *B.* Aus Jodaceton und Silbernitrit in ätherischer Lösung bei 0° (Lucas, *B.* 32, 604, 3179). Aus Nitroaceton-anil durch Erwärmen mit 25°/$_0$iger Schwefelsäure im Wasserbade (Harries, *A.* 319, 251). Aus α-Nitro-α-anisal-aceton in Äther mit alkoh. Ammoniak (Wieland, Bloch, *A.* 340, 83). — Tafeln (L.) oder Nadeln (Har.) aus Äther; Nadeln aus Benzol (L.). F: 49° (L.), 49—50° (Har.). Siedet bei raschem Erhitzen in kleinen Mengen unter geringer Zers. gegen 185—190°; Kp_{24}: 103—104° (Har.). Zersetzt sich bei mehrtägigem Aufbewahren oder bei langsamem Destillieren in größeren Portionen (Har.). Sublimiert bei 100° teilweise unzersetzt (L.). Ziemlich löslich in Wasser, leichter in Alkohol, Äther, sehr leicht in Benzol (L.). K: 0,001026 (L.; vgl. Hantzsch, Veit, *B.* 32, 624; Hantzsch, Voegelen, *B.* 35, 1005). Reagiert in wäßr. Lösung sauer; gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung (Har.; vgl. L.). Verhalten gegen NH_3: Hantzsch, Dollfus, *B.* 35, 257. — Liefert durch Reduktion Aminoaceton (L.). Wird von Natronlauge erst bei längerem Erwärmen zersetzt (L.; Har.). — Zum Nachweis eignet sich das charakteristische Anil (F: 87°) (Har.). — $NH_4 \cdot C_3H_4O_3N$. Weißes hygroskopisches Krystallpulver (L.). Schuppen (W., B.). F: 108° (W., B.). Zersetzt sich nach einigen Tagen, sowie beim Erwärmen mit Alkohol (W., B.). Entfärbt sofort Bromwasser (W., B.). — $NaC_3H_4O_3N$. Krystalle (Har.). — $AgC_3H_4O_3N$. Gelbe Nadeln. Löslich in viel Wasser unter partieller Zersetzung (Har.).

Als Nitroaceton wird von Henry und de Battice (*C.* 1898 II, 887; *R.* 17, 399; *B.* 32, 865; vgl. *B.* 33, 3171) eine Verbindung betrachtet, welche bei der Einw. von Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure auf Nitroisopropylalkohol entsteht. — Farblose bewegliche Flüssigkeit von stechendem Geruch und brennendem Geschmack. Bräunt sich bei längerem Aufbewahren. Kp_{767}: 152°. D^{14}: 1,070. Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Hat die Eigenschaften einer Säure und macht CO_2 aus Carbonaten frei.

Nach Lucas (*B.* 32, 606, 3182) und Harries (*A.* 319, 255) dürfte die von Henry erhaltene Verbindung kein Nitroaceton gewesen sein.

1-Nitro-propanoxim-(2), Nitroacetoxim $C_3H_6O_3N_2 = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot NO_2$. *B.* Bei 24-stdg. Stehen von Nitromethylisoxazolon $CH_3 \cdot C\!\!<\!\!\begin{matrix} N \text{——} O \\ CH(NO_2) \cdot CO \end{matrix}$ (Syst. No. 4272) mit überschüssiger konz. Kalilauge (Jovitschitsch, *B.* 28, 2100). — Gelbes Öl. Leicht löslich in Wasser und Alkalien.

1.1-Dibrom-1-nitro-propanoxim-(2), $\alpha.\alpha$-Dibrom-α-nitro-acetoxim $C_3H_4O_3N_2Br_2 = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CBr_2 \cdot NO_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Umschütteln von 2 Mol.-Gew. Brom in die Lösung von Nitromethylisoxazolon (Syst. No. 4272) in Wasser (Jovitschitsch, *B.* 28, 2100). Aus Nitroacetoxim und Brom (J.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 86°. Leicht löslich in Äther und Alkohol. — Zerfällt bei mehrtägigem Stehen in HBr und $C_3H_5O_3N_2Br$ (?) (F: 62°).

Azidopropanon, Triazoaceton, Acetonylazoimid $C_3H_5ON_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N_3$. *B.* Beim Schütteln von 100 g Chloraceton mit einer konz. wäßrigen Lösung von 80 g Natriumazid in Gegenwart von wenig Eisessig (Forster, Fierz, *Soc.* 93, 81). — Farbloses, stark lichtbrechendes Öl. Kp_2: 54°. D_{15}^{15}: 1,123. Schwer löslich in Wasser. — Zersetzt sich beim Aufbewahren; detoniert beim Erhitzen. Konz. Schwefelsäure spaltet Stickstoff ab. Wird beim Erwärmen mit wäßrigen Alkalien unter Bildung von Stickstoff, Ammoniak und Stickstoffwasserstoffsäure zersetzt.

1-Azido-propanoxim-(2), Triazoacetoxim $C_3H_6ON_4 = CH_3 \cdot C(:NOH) \cdot CH_2 \cdot N_3$. *B.* Aus 5 g Triazoaceton, 4 g salzsaurem Hydroxylamin in 80 ccm Wasser und 3,2 g Na_2CO_3 bei 50° (Forster, Fierz, *Soc.* 93, 83). — Öl. Kp_3: 84° (partielle Zersetzung). — Konz. Schwefelsäure spaltet langsam Stickstoff ab. Verd. Alkali spaltet Stickstoffwasserstoffsäure ab, konzentrierteres daneben auch Stickstoff.

Thioaceton und Derivate.

Monomolekulares Thioaceton $C_3H_6S = CH_3\cdot CS\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben Trithioaceton und Tetrathiopenton beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in ein Gemenge von Aceton und konz. Salzsäure (BAUMANN, FROMM, *B.* **22**, 2593). — Leicht flüchtiger Körper von fürchterlichem Geruch, der sich sehr rasch verbreitet. Wurde nicht rein isoliert.

Dithioaceton, Duplothiaceton $C_6H_{12}S_2 = (CH_3)_2C{<}^{S}_{S}{>}C(CH_3)_2$ s. Syst. No. 2668.

Trithioaceton $C_9H_{18}S_3 = \begin{array}{c}(CH_3)_2C\text{———}S\text{———}C(CH_3)_2\\ |\qquad\qquad\qquad | \\ S\text{—}C(CH_3)_2\text{—}S\end{array}$ s. Syst. No. 2952.

Duplodithioaceton $(C_3H_6S_2)_2$ und **Tetrathiopenton** $C_{15}H_{28}S_4$ s. S. 647.

β.β-Bis-methylsulfon-propan, Bis-methylsulfon-dimethyl-methan $C_5H_{12}O_4S_2 = (CH_3)_2C(SO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Analog dem Sulfonal (s. u.) (BAUMANN, KAST, *H.* **14**, 59). — Tafeln (aus Wasser). F: 118°. 1 Tl. löst sich in 140 Tln. kalten Wassers.

β.β-Bis-äthylthio-propan, β.β-Bis-äthylmercapto-propan, Bis-äthylthio-dimethyl-methan, Aceton-diäthylmercaptol $C_7H_{16}S_2 = (CH_3)_2C(S\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in ein abgekühltes Gemisch aus 1 Tl. Aceton und 2 Tln. Mercaptan (BAUMANN, *B.* **18**, 887). Bei der Einw. von Salzsäure auf äthylthioschwefelsaure Salze in Gegenwart von Aceton (BAYER & Co., D. R. P. 46333; *Frdl.* II, 520). — Flüssig. Zerfällt bei der Destillation teilweise in Diäthylsulfid und Thioaceton (BAUMANN, FROMM, *B.* **22**, 2594). — Durch Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Bis-äthylsulfon-dimethyl-methan (Sulfonal, s. u.) (BAUMANN, *B.* **19**, 2807). Verbindet sich mit CH_3I. Brom wirkt substituierend (BAUMANN, *B.* **19**, 2806).

β.β-Bis-äthylsulfon-propan, Bis-äthylsulfon-dimethyl-methan, Sulfonal $C_7H_{16}O_4S_2 = (CH_3)_2C(SO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Wird durch Versetzen einer Lösung von Aceton-diäthylmercaptol (s. o.) mit einer 5%igen Lösung von $KMnO_4$ dargestellt; man fügt von Zeit zu Zeit einige Tropfen H_2SO_4 hinzu, erwärmt das Reaktionsprodukt, filtriert heiß und verdunstet das Filtrat (BAUMANN, *B.* **19**, 2808). Entsteht auch durch Kochen von $CH_3\cdot CH(SO_2\cdot C_2H_5)_2$ oder von $CH_2(SO_2\cdot C_2H_5)_2$ mit CH_3I und alkoholischer Kalilauge (FROMM, *A.* **253**, 147, 157). Durch Behandeln von $CH_2[CH(SO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$ mit CH_3I und Natronlauge (KÖTZ, *B.* **33**, 1126). — Prismen (aus Alkohol) (B.). Scheidet sich aus ätherischer Lösung in mikroskopischen, farnblätterartigen, an Ammoniummagnesiumphosphat erinnernden Krystallgebilden ab (charakteristisch für Sulfonal) (GABUTTI, *C.* 1907 II, 744; *G.* **37** II, 54). Krystallisationsgeschwindigkeit: BOGOJAWLENSKI, *Ph. Ch.* **27**, 593. F: 125,5° (SCHOLVIEN, *Fr.* **27**, 664), 127—128° (korr.) (KEMPF, *J. pr.* [2] **78**, 259). Sublimiert im Vakuum bei 105—106° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* **29**, 1328; vgl. KEMPF). Siedet unter geringer Zersetzung bei 300° (B.). Löslich in 500 Tln. Wasser bei 15°, in 15 Tln. siedendem Wasser, in 65 Tln. Alkohol bei 15°, in 2 Tln. siedendem absol. Alkohol, in 133 Tln. Äther bei 15° (SCHOLVIEN). — Wird weder durch Kochen mit Säuren noch mit Alkalien zersetzt, auch durch Brom nicht verändert (B.). — Sulfonal hat einschläfernde Wirkung und wird als Schlafmittel benutzt (vgl.: KAST, *P. C. H.* **29**, 224, 438; BAUMANN, KAST, *H.* 14, 52, 62; HILDEBRANDT, *A. Pth.* **53**, 92). — Nachweis des Sulfonals: *Fr.* **27**, 665; VITALI, *C.* 1900 II, 646. Nachweis in Trional und Tetronal (als Verfälschung): GABUTTI. Prüfung von Sulfonal: Deutsches Arzneibuch, 5. Ausgabe, S. 501.

β.β-Bis-isobutylsulfon-propan, Bis-isobutylsulfon-dimethyl-methan $C_{11}H_{24}O_4S_2 = (CH_3)_2C[SO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Aceton und Isobutylmercaptan durch Kondensation und darauf folgende Oxydation, analog Sulfonal (STUFFER, *B.* **23**, 3228). — Krystalle. F: 64°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Äther, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol.

β.β-Bis-isoamylsulfon-propan, Bis-isoamylsulfon-dimethyl-methan $C_{13}H_{28}O_4S_2 = (CH_3)_2C(SO_2\cdot C_5H_{11})_2$. Schuppen. F: 72° (STUFFER, *B.* **23**, 3229).

α-Chlor-β.β-bis-äthylsulfon-propan, Chlorsulfonal $C_7H_{15}O_4ClS_2 = CH_2Cl\cdot C(CH_3)(SO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man schüttelt ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Chloraceton und 2 Mol.-Gew. Äthylmercaptan mit wenig konzentrierter Salzsäure und oxydiert das Reaktionsprodukt mit angesäuerter Permanganatlösung (AUTENRIETH, *B.* **24**, 171). — Blättchen (aus Wasser). F: 78—79°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und $CHCl_3$. — Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Äthansulfinsäure.

4. Oxo-Verbindungen C_4H_8O.

1. ***Butanal, α-Oxo-butan, normaler Butyraldehyd, n-Butyraldehyd*** $C_4H_8O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Bei der Reduktion der grünlichblauen Flüssigkeit,

die sich neben Butylennitrosit bei der Einw. von nitrosen Gasen auf α-Butylen bildet (DEMJANOW, *B.* 40, 245). Durch Überleiten von Butanol-(1) über fein verteiltes Kupfer bei 220—260° (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* 136, 923). Bei der Einw. von 8%iger Schwefelsäure auf Butandiol-(1.3) bei 190°, neben anderen Produkten (BAUER, *M.* 25, 4). In geringer Menge durch Überleiten von Buttersäure über Zinkstaub bei 330°, neben Butyron (MAILHE, *Ch. Z.* 33, 242; *Bl.* [4] 5, 619). Aus Propylmagnesiumchlorid und Ameisensäure nach der GRIGNARDschen Reaktion (HOUBEN, *Ch. Z.* 29, 667). Aus Propylmagnesiumbromid und Orthoameisensäureäthylester (BODROUX, *Bl.* [3] 31, 587). Aus Propylmagnesiumjodid und Orthoameisensäureäthylester (TSCHITSCHIBABIN, *B.* 37, 188). Über Bildung eines Aldehyds C_4H_8O bei der Oxydation von Eiweißkörpern s. GUCKELBERGER, *A.* 64, 52. — *Darst.* Man erhitzt je 50—100 g eines Gemisches von 2 Mol.-Gew. Calciumformiat und 1 Mol.-Gew. Calciumbutyrat in einer kupfernen Retorte und fraktioniert das Destillat (LIPP, *A.* 211, 355; vgl. LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 146; LINNEMANN, *A.* 161, 186). Ein Zusatz von Eisenfeile beim Erhitzen der Calciumsalze ist zwecklos (KAHN, *B.* 18, 3364; vgl. RAUPENSTRAUCH, *M.* 8, 108). Die Verwendung von Disulfit zur Reinigung des Rohaldehyds ist überflüssig und unter Umständen schädlich (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 149).

Flüssig. Kp: 75° (TSCHITSCHIBABIN, *B.* 37, 188), 73—74° (LIPP, *A.* 211, 356), 73—77° (BRÜHL, *A.* 203, 18). D_4^{20}: 0,8170 (BRÜHL, *A.* 203, 18); D^0: 0,9107 (PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 676), 0,9103 (TSCHITSCHIBABIN, *B.* 37, 188). Löslich in 27 Tln. Wasser (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 148). n_α^{20}: 1,38222; n_D^{20}: 1,38433; n_γ^{20}: 1,39321 (BRÜHL, *A.* 203, 18). Viscosität: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 676. Molekulare magnetische Empfindlichkeit: PASCAL, *Bl.* [4] 5, 1113.

Butyraldehyd kondensiert sich durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure oder rauchender Salzsäure oder durch bloßes anhaltendes Kochen zu 3-Methylal-hepten-(3) und zu einer Verbindung $C_{12}H_{22}O_2$ (s. u.) (GORHAN, *M.* 26, 74). Butyraldehyd gibt eine Verbindung mit Natriumdisulfit (JUSLIN, *B.* 17, 2505). Mit wäßr. Ammoniak liefert er bei 0° Butyraldehydammoniak (LIPP, *A.* 211, 357), mit alkoh. Ammoniak bei 150° β.β'-Diäthyl-α-propyl-pyridin (TSCHITSCHIBABIN, Ж. 37, 1229; *C.* 1906 I, 1439). Ältere Literatur über die Reaktion zwischen Butyraldehyd und NH_3: SCHIFF, *A.* 157, 352; 166, 88; vgl. dazu MICHAEL, *B.* 14, 2105; TSCHITSCHIBABIN, Ж. 37, 1251; *C.* 1906 I, 1439.

Verbindung $C_{12}H_{22}O_2$ [vielleicht $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CHO$]. *B.* Neben 3-Methylal-hepten-(3) beim Erhitzen von n-Butyraldehyd mit 16%iger Schwefelsäure auf 120° oder mit rauchender Chlorwasserstoffsäure auf 90° (GORHAN, *M.* 26, 76). — Dicke Flüssigkeit. Kp_{12}: 160—162°. Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Addiert 2 Atome Brom.

Butyraldehydschweflige Säure $C_4H_{10}O_4S = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot O\cdot SO_2H$. — $NaC_4H_9O_4S$. *B.* Aus n-Butyraldehyd und Natriumdisulfit (JUSLIN, *B.* 17, 2505; KAHN, *B.* 18, 3365). — Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther (K.).

Butyraldehydammoniak $C_4H_{11}ON + 3^1/_2H_2O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot OH + 3^1/_2H_2O$. (Die Verbindung ist möglicherweise trimolekular.) *B.* Man kühlt ein Gemisch von Butyraldehyd und wäßrigem Ammoniak (spez. Gew.: 0,96) längere Zeit auf 0° ab (LIPP, *A.* 211, 357). — Tafelförmige Krystalle (GUCKELBERGER, *A.* 64, 53). Die Krystalle halten sich nur unter 4°; oberhalb 4° zerfließen sie, sogar im Kalkexsiccator, unter Abgabe des Krystallwassers. Sie schmelzen bei 30—31°, dabei in zwei Schichten (Wasser und Butyraldehydammoniak) zerfallend. Beim Abkühlen verbinden sich die beiden Schichten wieder zu den ursprünglichen Krystallen. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwerer in Äther. Die Verbindung wird von Salzsäure sofort in NH_4Cl und Butyraldehyd gespalten (LIPP).

Butanoxim-(1), Butyraldoxim $C_4H_9ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot OH$. Flüssig. Kp_{715}: 152° (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* 26, 1553).

3-Chlor-butanal-(1), β-Chlor-butyraldehyd $C_4H_7OCl = CH_3\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Entsteht beim Sättigen von Crotonaldehyd $CH_3\cdot CH:CH\cdot CHO$ mit Chlorwasserstoff (KEKULÉ, *A.* 162, 100). — Krystallisiert aus schwachem Alkohol in dicken Nadeln. F: 96—97°. In Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol wenig, in heißem leicht löslich. — Bildet beim Kochen mit Schwefelsäure Crotonaldehyd. Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure Essigsäure, bei der Oxydation mit Ag_2O Oxybuttersäure (K.). Wird von Salpetersäure (spez. Gew.: 1,4) zu β-Chlorbuttersäure oxydiert (KARETNIKOW, Ж. 11, 252).

3-Chlor-butanal-(1)-diäthylacetal, β-Chlor-butyracetal $C_8H_{17}O_2Cl = CH_3\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Zutropfen von 1 Vol. gut gekühltem Crotonaldehyd zu 2 Vol. mit

Chlorwasserstoff gesättigtem absol. Alkohol. Ausbeute: $^2/_3$ der Theorie (WOHL, FRANK, *B.* 35, 1905). — Öl. Kp_{12}: 70—71°. D^{17}: 0,975. Mischbar mit Alkohol, Benzol, Eisessig, Petroläther; unlöslich in Wasser. Geht durch Destillieren mit Ätzkali in Crotonacetal über.

2.2-Dichlor-butanal-(1), α.α-Dichlor-butyraldehyd $C_4H_6OCl_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CCl_2 \cdot CHO$. *B.* Entsteht neben 3.3-Dichlorpentanon-(2) aus Methyläthylacetylen $CH_3 \cdot C:C \cdot C_2H_5$ und HClO (FAWORSKI, *J. pr.* [2] 51, 543). — Kp_{18}: 108—112°. D^0: 1,34621; D^{16}: 1,32518.

2.2.3-Trichlor-butanal-(1), α.α.β-Trichlorbutyraldehyd, Butyrchloral $C_4H_5OCl_3 = CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CHO$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf Acetaldehyd unter Kühlung (KRÄMER, PINNER, *B.* 3, 383). Aus α-Chlor-crotonaldehyd $CH_3 \cdot CH:CCl \cdot CHO$ und Chlor (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 533). Die Bildung von Butyrchloral aus Acetaldehyd ist wohl so zu erklären, daß zunächst Chloracetaldehyd entsteht, welcher sich unter dem Einflusse von HCl mit Acetaldehyd zu Chlorcrotonaldehyd verbindet usw. (PINNER, *B.* 8, 1561; FREUNDLER, *Bl.* [4] 1, 68). — *Darst.* Man leitet Chlor durch gekühlten Paraldehyd (bei Anwendung von gewöhnlichem Aldehyd ist eine Kältemischung erforderlich). Gegen Schluß der Reaktion erwärmt man auf dem Wasserbade. Man verdünnt mit Wasser, neutralisiert mit $CaCO_3$ und destilliert aus dem Ölbade bei 110° im Dampfstrome das Hydrat $C_4H_5OCl_3 + H_2O$ über. Dasselbe wird aus Wasser umkrystallisiert. Das freie Butyrchloral gewinnt man durch Destillation des Hydrates im Salzsäurestrome (PINNER, *A.* 179, 26). — Flüssig. Kp_{760}: 164—165° (KRÄMER, PINNER, *B.* 3, 386). D_4^{20}: 1,3956 (BRÜHL, *A.* 203, 20). n_α^{20}: 1,47259; n_D^{20}: 1,47554; n_γ^{20}: 1,48736 (BRÜHL). — Kalte, rauchende Salpetersäure oxydiert Butyrchloral zu 2.2.3-Trichlorbuttersäure (KRÄMER, PINNER, *B.* 3, 389). Behandlung des Butyrchlorals mit Zink und Salzsäure oder Zinkstaub und Wasser liefert Crotonaldehyd, wobei intermediär wahrscheinlich α-Chlor-crotonaldehyd entsteht (SARNOW, *A.* 164, 108). Mit Eisenfeile und Essigsäure werden erhalten n-Butyraldehyd, n-Butylalkohol und Crotylalkohol $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot OH$ (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 1, 840). Butyrchloral vereinigt sich mit Zinkdialkylen zu Verbindungen, welche bei der Zersetzung mit Wasser 2.2.3-Trichlorbutanol-(1) liefern (GARZAROLLI-THURNLACKH, *A.* 213, 369; G., POPPER, *A.* 223, 166). Einw. von PCl_5 auf Butyrchloral: JUDSON, *B.* 3, 790. Butyrchloral zieht mit großer Begierde Wasser an, indem es in das Hydrat übergeht (KRÄMER, PINNER, *B.* 3, 386). Butyrchloral vereinigt sich mit 1 Mol. Alkohol zu einem Alkoholat $CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot C_2H_5$, das beim Sättigen seiner siedenden alkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff in das entsprechende Acetal $CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ übergeht (FREUNDLER, *C. r.* 143, 684; *Bl.* [4] 1, 201, 203). Mit NH_3 in Chloroform entsteht ein bei 62° schmelzendes Additionsprodukt (SCHIFF, TASSINARI, *B.* 10, 1784). Mit Säureamiden entstehen Verbindungen des Typus $CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot CO \cdot R$ (PINNER, *A.* 179, 39; R. SCHIFF, TASSINARI, *B.* 10, 1785; SCH., *B.* 25, 1690; TABUGI, *G.* 24 I, 230; FREUNDLER, *C. r.* 143, 684; *Bl.* [4] 1, 202). Digeriert man Butyrchloral mit Blausäure und etwas Alkohol, so entsteht Butyrchloralhydrocyanid $CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH(OH) \cdot CN$ (PINNER, *A.* 179, 97). Kocht man Butyrchloral mit gelbem Blutlaugensalz und Wasser, so erhält man α-Chlor-crotonsäure $CH_3 \cdot CH:CCl \cdot CO_2H$ (WALLACH, *B.* 10, 1530). Mit alkoholischem Cyankalium entsteht α-Chlor-crotonsäureäthylester (W., *A.* 173, 301). Butyrchloral gibt mit Diazoessigester γ.γ.δ-Trichlorbutyrylessigester $CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$ (SCHLOTTERBECK, *B.* 42, 2572). Siehe weitere Umsetzungen im folgenden Artikel (Butyrchloralhydrat).

Butyrchloralhydrat $C_4H_7O_2Cl_3 = CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH(OH)_2$. *Darst.* s. unter Butyrchloral. — Rhombische (v. LANG, *M.* 4, 535; *Z. Kr.* 25, 521) Tafeln. F: 78° (KRÄMER, PINNER, *B.* 3, 388), 74—74,5° (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 534). Da beim Schmelzen teilweise Dissoziation eintritt, so schwankt der Schmelzpunkt je nach der Dauer des Erhitzens (L., Z.). D_4: 1,694 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). In kaltem Wasser schwer, in heißem ziemlich leicht löslich, sehr leicht in Alkohol (K., P.). Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] 8, 323. — Zerfällt bei der Destillation in Butyrchloral und Wasser. Auch bei der Destillation mit Chloroform verliert das Hydrat sein Wasser (ENGEL, MOITESSIER, *C. r.* 90, 1076). Kalilauge wirkt schon in der Kälte zerlegend ein unter Abscheidung von 1.1-Dichlor-propen-(1) und Ameisensäure: K., P.; P., *A.* 179, 44. Gibt beim Erwärmen mit Malonsäure und Pyridin auf dem Wasserbade 4.4.5-Trichlor-hexanol-(3)-säure-(1) $CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (RIEDEL, STRAUBE, *A.* 367, 44). — Nach dem Genusse von Butyrchloralhydrat tritt Urobutyrchloralsäure im Harn auf (MERING, *H.* 6, 491). Butyrchloralhydrat wirkt stark, aber vorübergehend hypnotisch und wurde von LIEBREICH als Sedativum empfohlen (s. S. FRÄNKEL, Die Arzneimittel-Synthese, 3. Auflage [Berlin 1912], S. 475). — Farbenreaktion zur Unterscheidung des Butyrchloralhydrats von Chloralhydrat, das zur Verfälschung benutzt wird: GABUTTI, *C.* 1904 I, 480.

Urobutyrchloralsäure $C_{10}H_{15}O_7Cl_3$ (?). *B.* Tritt nach dem Genusse von Butyrchloral im Harn auf (MERING, *H.* 6, 491; E. KÜLZ, *J. Th.* 1882, 95). — *Darst.* Wie bei Urochloralsäure (S. 620) (E. K.; s. a. R. KÜLZ, *Archiv für die gesamte Physiologie* 33, 223). — Nadeln.

leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther (M.). Linksdrehend (M.). Die Verbindung reduziert kochende FEHLINGsche Lösung erst nach dem Erhitzen mit verdünnten Säuren (E. K.). Sie zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Trichlorbutylalkohol $C_4H_7OCl_3$ und Glykuronsäure $C_6H_{10}O_7$ (M.). — $KC_{10}H_{14}O_7Cl_3$. Nadeln (aus Äther-Alkohol) (E. K.). — $AgC_{10}H_{14}O_7Cl_3$. Krystallinisch (M.).

α.α.β-Trichlor-butyraldehyd-äthylalkoholat, Butyrchloral-alkoholat $C_6H_{11}O_2Cl_3$ $= CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Butyrchloral oder seinem Hydrat bei Einw. von Alkohol (PINNER, *A.* 179, 38, 42; FREUNDLER, *C. r.* 143, 684; *Bl.* [4] 1, 201). — Öl, das beim Destillieren in seine Komponenten zerfällt (P.). — Geht bei weiterer Einw. von siedendem Alkohol unter gleichzeitigem Einleiten von Chlorwasserstoff zu ca. 50% in Trichlorbutyracetal, zum geringen Teil in die Verbindung $CH_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CCl_2 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot C_2H_5$ über (F.). Liefert bei der Einw. von verd. Kalilauge 1.1-Dichlor-propen-(1) (F.).

α.α.β-Trichlor-butyraldehyd-diäthylacetal, Trichlorbutyracetal $C_8H_{15}O_2Cl_3 = CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Sättigen der siedenden alkoh. Lösung des Butyrchloralalkoholats mit Chlorwasserstoff, neben der Verbindung $CH_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CCl_2 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot C_2H_5$ (FREUNDLER, *C. r.* 143, 684; *Bl.* [4] 1, 201, 203). — Hygroskopische Flüssigkeit von durchdringendem Geruch. Kp_{20-21}: 122—124°; Kp_{30}: 135°; Kp: 232° bis 233° (geringe Zers.). Unlöslich in Wasser.

α.α.β-Trichlor-butylidenimid $C_4H_6NCl_3 = CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH:NH$. (Die Verbindung ist möglicherweise trimolekular.) *B.* Beim Digerieren von Butyrchloralhydrat mit überschüssigem trocknem Ammoniumacetat (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1491). — Krystalle. F: 164—165° (P., K.), 169—170° (R. SCHIFF, *B.* 11, 2167). Leicht löslich in Alkohol, Äther, heißem Wasser und heißem Benzol, schwer in kaltem Wasser oder Benzol. — Verhalten gegen Licht: P., K.; S.

2.2.3-Trichlor-butan-oxim-(1), Butyrchloral-oxim $C_4H_6ONCl_3 = CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus Butyrchloralhydrat und Hydroxylamin-hydrochlorid (R. SCHIFF, TAGURI, *G.* 21 II, 8). — Große, anscheinend oktaedrische Krystalle (aus Ligroin). F: 65° (S., T.). — Alkalien erzeugen einen amorphen Körper $C_8H_{12}Cl_3N_2O_3$ (?). Versetzt man eine alkoholische Lösung von Butyrchloraloxim mit (1/2 Mol.-Gew.) PbO und einigen Tropfen Eisessig, so entsteht Dichlorcrotonaldoxim.

Bis-[β.β.γ-trichlor-α-oxy-butyl]-phosphin $C_8H_{13}O_2Cl_6P =$ $[CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH(OH)]_2PH$. *B.* Aus Butyrchloral und PH_4I (A. GIRARD, *A. ch.* [6] 2, 52). — Prismen. F: 96°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$. — Wird von konzentrierter Natronlauge zerlegt in Wasserstoff, Salzsäure, unterphosphorige Säure, Dichlorpropylen und Ameisensäure.

2.2.4-Trichlor-butanal-(1) $C_4H_5OCl_3 = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CCl_2 \cdot CHO$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von mit Salzsäuregas gesättigtem α.γ-Dichlorcrotonaldehyd $CH_2Cl \cdot CH:CCl \cdot CHO$ (NATTERER, *M.* 4, 551). — Flüssig. Erstarrt bei —78° glasartig. Schwer löslich in Wasser. — Oxydiert sich äußerst langsam an der Luft. Salpetersäure oxydiert zu Trichlorbuttersäure. Liefert kein Hydrat, verbindet sich mit Natriumdisulfit (N.). Liefert beim Kochen mit Wasser und $BaCO_3$ einen amorphen, in Wasser sehr leicht löslichen Körper, der sich vielfach wie ein Kohlehydrat verhält (N., *M.* 5, 253).

Brombutanal, Brombutyraldehyd C_4H_7OBr. *B.* Aus Butylalkohol und Brom (ÉTARD, *C. r.* 114, 754). — Kp: 235°.

2.3-Dibrom-butanal-(1), α.β-Dibrom-butyraldehyd $C_4H_6OBr_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHO$. *B.* Aus Crotonaldehyd und Brom (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 1, 822; VIGUIER, *C. r.* 149, 403). — Flüssig. Siedet selbst im Vakuum nicht ohne Zers.; verharzt sehr leicht (V.). Verbindet sich mit Natriumdisulfit (L., Z.).

α.β-Dibrom-butyraldehyd-diäthylacetal $C_8H_{16}O_2Br_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus α.β-Dibrombutyraldehyd und dem Hydrochlorid des Formiminoäthers in Gegenwart von absol. Alkohol (VIGUIER, *C. r.* 149, 403). — Farblose, etwas ölige Flüssigkeit. Kp_{12}: 113—114° (geringe Zers.).

2-Chlor-2.3-dibrom-butanal-(1), α-Chlor-α.β-dibrom-butyraldehyd $C_4H_5OClBr_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CClBr \cdot CHO$. *B.* Aus α-Chlorcrotonaldehyd und Brom in der Kälte (PINNER, *B.* 8, 1322). — Öl. Verbindet sich langsam mit Wasser zu festem Hydrat $C_4H_5OClBr_2 + H_2O$ (P.).

2.4-Dichlor-2.3-dibrom-butanal-(1), α.γ-Dichlor-α.β-dibrom-butyraldehyd $C_4H_4OCl_2Br_2 = CH_2Cl \cdot CHBr \cdot CClBr \cdot CHO$. *B.* Man tropft zu abgekühltem α.γ-Dichlorcrotonaldehyd $CH_2Cl \cdot CH:CCl \cdot CHO$ Brom, solange noch Entfärbung eintritt (NATTERER, *M.* 4, 549). — Schwach gelb gefärbtes Öl, erstarrt bei —78° glasartig. Wird von Soda oder Natron sofort zersetzt unter Bildung von Halogennatrium und Ameisensäure. — Die

Natriumdisulfitverbindung ist krystallinisch, schwer löslich in Wasser. — **Hydrat** $C_4H_4OCl_2Br_2+H_2O$. Krystalle. Schmilzt unter Wasserverlust bei 72°. Schwer löslich in Wasser (N.).

Tribrom-butyraldehyd-monobutylacetal, Tribrom-butyraldehyd-butylalkoholat $C_8H_{15}O_2Br_3 = C_3H_4Br_3 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot C_4H_9$. *B.* Beim Erhitzen von normalem Butylalkohol mit Brom im Rohr auf 100° (HARDY, *C. r.* **79**, 807).

2.2.3.4-Tetrabrom-butanal-(1), *a.a.β.γ*-**Tetrabrom-butyraldehyd** $C_4H_4OBr_4 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot CBr_2 \cdot CHO$. *B.* Man behandelt Paraldehyd bei —5° bis —10° mit Brom (1 Mol. Brom auf 1 Mol. $CH_3 \cdot CHO$), setzt dann ein zweites Mol.-Gew. Brom hinzu, läßt die Masse sich von selbst erwärmen und gießt sie darauf in ein Gemisch von Eis und Soda (FREUNDLER, *C. r.* **140**, 1693; **143**, 683; *Bl.* [4] **1**, 67). — Prismen (aus Äther oder Aceton). F: 63—64°. Kp_{12}: 145—147°. Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdampf. Schwer löslich in Wasser, leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Die Verbindung bildet weder ein Hydrat, noch eine Disulfitverbindung, noch ein Semicarbazon. Sie wird durch rauchende Salpetersäure in der Kälte zu Bromessigsäure und HBr oxydiert. Durch Einw. von Zinkstaub und siedendem Wasser entsteht Crotonaldehyd. Einw. von überschüssigem Natriumhydroxyd: FR., *C. r.* **140**, 1694. Beim Kochen mit Alkohol wird Äthylbromid, Bromacetaldehyd, Bromacetal und (wahrscheinlich) Bromessigester gebildet.

2. ***Butanon, β-Oxo-butan, β-Keto-butan, Äthyl-acetyl, Propionsäure-methylketon, Methyl-äthyl-keton*** $C_4H_8O = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Vorkommen in technischen Produkten. Findet sich im rohen Holzgeist (KRÄMER, GRODZKI, *B.* **9**, 1921). Im Holzöl (FRAPS, *Am.* **25**, 26). Im Schwelwasser der Braunkohlendestillationen (ROSENTHAL, *Z. Ang.* **14**, 665).

Künstliche Bildungsweisen. Beim Erhitzen von 2.2-Dibrombutan mit Wasser auf 160° (HÖLZ, *A.* **250**, 234). Beim Erhitzen von 2.3-Dibrombutan mit Bleioxyd und 20 Vol. Wasser auf 150° (ELTEKOW, Ж. **10**, 219; V. MEYER, PETRENKO-KRITSCHENKO, *B.* **25**, 3309). Bei der Oxydation von sek.-Butylalkohol mit Chromsäure (KANONNIKOW, SAIZEW, *A.* **175**, 377; vgl. LIEBEN, *A.* **150**, 120). Beim Überleiten von sek.-Butylalkohol über fein verteiltes Kupfer zwischen 160° und 300°, weniger gut über fein verteiltes Nickel (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **136**, 984). Beim Erhitzen von 3-Chlor-butanol-(2) mit Wasser im Rohr auf 120° (KRASSUSKI, Ж. **34**, 287; *C.* **1902** II, 19; *C. r.* **145**, 763). Bei der Einw. von 8%iger Schwefelsäure auf Aldol bei 190° (neben anderen Produkten) (BAUER, *M.* **25**, 4). Durch Reduktion des Butanol-(1)-ons-(2) $C_2H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$ oder des Butanol-(3)-ons-(2) mittels Natrium- oder Aluminium-Amalgams, neben Butanol-(2) und den Butandiolen (KLING, *C. r.* **140**, 1345, 1457; *A. ch.* [8] **5**, 545, 553; *Bl.* [3] **35**, 211, 215).

Methyläthylketon bildet sich ferner beim Erhitzen von Aceton mit Methyljodid und Ätzkali (NEF, *A.* **310**, 323). — Bei der trocknen Destillation eines Gemisches von essigsaurem und propionsaurem Calcium (SCHRAMM, *B.* **16**, 1581). Bei der Destillation von rohem essigsaurem Kalk (FITTIG, *A.* **110**, 18). Über Bildung durch Destillation eines Gemisches von essigsaurem und buttersaurem Calcium s. GRIMM, *A.* **157**, 258. Das aus Wollwaschwässern durch Eindampfen mit Kalk erhaltene Gemisch von Calciumsalzen liefert bei der Destillation ein rohes Acetonöl, welches viel Methyläthylketon enthält (BUISINE, *C. r.* **128**, 561; DUCHEMIN, *Bl.* [3] **21**, 798). Methyläthylketon entsteht auch durch Überleiten eines Gemisches äquimolekularer Mengen von Essigsäure und Propionsäure über Thorerde ThO_2 bei 400—430°, neben Aceton und Diäthylketon (SENDERENS, *C. r.* **149**, 996; vgl. *Bl.* [4] **5**, 484). — Aus Zinkdimethyl und Propionylchlorid (POPOW, *A.* **145**, 289). Aus Zinkdiäthyl und Acetylchlorid (FREUND, *A.* **118**, 3) oder Essigsäureanhydrid (GRANICHSTÄDTEN, F. WERNER, *M.* **22**, 318). Aus Zinknatrium, Äthyljodid und Essigsäureanhydrid (SAIZEW, *Z.* **1870**, 104). Aus Äthylmagnesiumbromid oder -jodid und Acetamid (BÉIS, *C. r.* **137**, 576). — Beim Kochen von Methylacetessigester mit Kalilauge (FRANKLAND, DUPPA, *A.* **138**, 336). Aus *a*-Äthylacrylsäure durch Erhitzen mit H_2SO_4, neben Tiglinsäure (BLAISE, LUTTRINGER, *C. r.* **140**, 149; *Bl.* [3] **33**, 818).

Darst. Im Laboratorium: Man kocht je 100 Tle. Methylacetessigester mit 25 Tln. Schwefelsäure (20%ig) am Rückflußkühler (BÖCKING, *A.* **204**, 17). In der Technik: Man fraktioniert Methyläthylketon aus dem Nachlauf des Rohacetons heraus (BUISINE, *C. r.* **126**, 351).

Physikalische Eigenschaften. Ätherisch riechende Flüssigkeit. F: —85,9° (GUTTMANN, *Am. Soc.* **29**, 347). $Kp_{739,4}$: 78° (SCHRAMM, *B.* **16**, 1581); Kp_{760}: 78,6° (LUGININ, *A. ch.* [7] **13**, 330), 79,57° (MARSHALL, *Soc.* **89**, 1375); $Kp_{763,5}$: 81° (wasserfrei) (PIUTTI, *B.* **39**, 2771; *G.* **36** II, 370). D^0: 0,82961 (THORPE, JONES, *Soc.* **63**, 290); D^{13}: 0,8125 (FRANKLAND, DUPPA, *A.* **138**, 336); D^{15}_4: 0,81005 (MARSHALL, *Soc.* **89**, 1375); $D^{19,6}$: 0,8045 (SCHRAMM, *B.* **16**, 1581); $D^{84,6}$: 0,74422 (TH., J., *Soc.* **63**, 290). Gegenseitige Löslichkeit von Methyläthyl-

keton und Wasser: ROTHMUND, *Ph. Ch.* **26**, 458. Dampfdruck von Gemischen von Methyläthylketon und Wasser: MARSHALL, *Soc.* **89**, 1382. Dissoziierende Wirkung auf Elektrolyte: DUTOIT, ASTON, *C. r.* **125**, 240. Leitfähigkeit von Salzen in Methyläthylketon: DUTOIT, *Z. El. Ch.* **12**, 642. Molekulares Brechungsvermögen: EYKMAN, *R.* **12**, 171. Absorptionsspektrum: STEWART, BALY, *Soc.* **89**, 492. Oberflächenspannung: DUTOIT, FRIDERICH, *C. r.* **130**, 328. Viscosität: THORPE, RODGER, *Transact. Roy. Soc. A* **185**, 503. Verdampfungswärme: LUGININ, *Bl.* [3] **15**, 47; *A. ch.* [7] **13**, 289. Verbrennungswärme: SUBOW, *C.* **1899** I, 586. Spezifische Wärme: LUGININ. Ausdehnung: THORPE, JONES, *Soc.* **63**, 283. Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *C. r.* **149**, 343; *Bl.* [4] **5**, 1113. Dielektrizitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 308. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 328.

Chemisches Verhalten. Methyläthylketon liefert bei der Belichtung in wäßr. Lösung Äthan und Essigsäure neben geringen Mengen von Kondensationsprodukten (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **40**, 2416; *R. A. L.* [5] **16** I, 835; *A. ch.* [8] **11**, 433). — Die Oxydation mit Chromsäuremischung gibt Essigsäure (POPOW, *A.* **145**, 290). Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,38) führt zu Diacetyl, Dinitroäthan, Essigsäure und Ammoniak (FILETI, PONZIO, *G.* **25** I, 238). Behandlung mit salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure zu Äthylnitrolsäure $CH_3 \cdot C \lt^{N \cdot OH}_{NO_2}$ und Dinitroäthan (BEHREND, TRYLLER, *A.* **283**, 244). Methyläthylketon geht bei der Einw. von 2,5%igem Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von H_2SO_4 in ein Gemisch von Methyläthylketonsuperoxyd $(C_4H_8O_2)_2$ und Butanol-(3)-on-(2) $CH_3 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ über (PASTUREAU, *C. r.* **144**, 90). — Wird bei höherer Temperatur durch komprimierten Wasserstoff in Gegenwart von Nickel vollständig zu Methyläthylcarbinol reduziert (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **137**, 302; IPATJEW, *C.* **1906** II, 86). Eben dieses entsteht bei der Reduktion von Methyläthylketon mit Natrium in Gegenwart von Pottaschelösung neben 3.4-Dimethylhexandiol-(3.4) und einem Keton $C_{12}H_{20}O$ (Syst. No. 91) (BRAUN, KITTEL, *M.* **27**, 804). Elektrolytische Reduktion von Methyläthylketon in saurer und alkalischer Lösung: ELBS, BRAND, *Z. El. Ch.* **8**, 783. Die Elektrolyse in verd. Schwefelsäure liefert an der Hg-Kathode Quecksilber-di-sek.-butyl (TAFEL, *B.* **39**, 3628). — Methyläthylketon gibt beim raschen Chlorieren in Gegenwart von Wasser und Marmor bei 70° als Hauptprodukt $CH_3 \cdot CHCl \cdot CO \cdot CH_3$, als Nebenprodukt $C_2H_5 \cdot CO \cdot CH_2Cl$ (KLING, *Bl.* [3] **33**, 325). Mit salpetriger Säure gibt es Isonitrosomethyläthylketon $CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot CH_3$ (BEHREND, TRYLLER, *A.* **283**, 244), ebenso mit Amylnitrit in salzsaurer Lösung (KALISCHER, *B.* **28**, 1518; DIELS, JOST, *B.* **35**, 3292). Die Einw. von Stickoxyd und Natriumalkoholat ergibt ein Natriumsalz, das mit Wasser in Essigsäure und Äthyliden-diisonitramin zerfällt (W. TRAUBE, *A.* **300**, 96, 120). — Die Einw. von Phosphorpentachlorid auf Methyläthylketon führt zu 2.2-Dichlorbutan (BRUYLANTS, *B.* **8**, 412). Bei der Einw. von trocknem Schwefelwasserstoff bei —28° bis —30° auf Methyläthylketon, welches zuvor bei der gleichen Temperatur mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt worden ist, entsteht ein Trimeres des Butanthions $C_{12}H_{24}S_3$ (Syst. No. 2952) (LETEUR, *C. r.* **136**, 1459). Methyläthylketon verbindet sich mit Natriumhydrosulfit in Gegenwart von Alkalien (Höchster Farbw., D. R. P. 162875; *C.* **1905** II, 1206). Es addiert Natriumdisulfit (POPOW, *A.* **145**, 289); Geschwindigkeit der Bildung des Disulfitadditionsprodukts: STEWART, *Soc.* **87**, 186. Methyläthylketon liefert mit Hydroxylamin ein Oxim (JANNY, *B.* **15**, 2779); Geschwindigkeit der Bildung des Oxims: STEWART, *Soc.* **87**, 410; ST., BALY, *Soc.* **89**, 491. Reaktion mit β-Benzylhydroxylamin: SCHEIBER, *A.* **362**, 59; SCH., BRANDT, *A.* **362**, 67. Hydrazin erzeugt Methyläthylketazin $[(CH_3)(C_2H_5)C:N-]_2$ (CURTIUS, THUN, *J. pr.* [2] **44**, 165). Methyläthylketon liefert beim Erhitzen mit unterphosphoriger Säure die oxybutyl-unterphosphorige Säure $(CH_3)(C_2H_5)C(OH) \cdot PO_2H_2$ und daneben in geringerer Menge die Oxybutylphosphinsäure $(CH_3)(C_2H_5)C(OH) \cdot PO(OH)_2$ (MARIE, *C. r.* **136**, 234; *A. ch.* [8] **3**, 389). — Beim Erhitzen mit Mercuriacetat auf 100° entsteht die Verbindung $[(CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot Hg)_2C(CH_3) \cdot C(CH_3)(OH)]_2O$ (SAND, GENSSLER, *B.* **36**, 3704), mit Mercuriacetat und Natronlauge die Verbindung $(CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5)_2 + 3HgO$ (LASSERRE, *C.* **1905** II, 1125). — Die Kondensation des Methyläthylketons durch Natrium führt zu einer Verbindung $C_8H_{14}O$ (homolog mit Mesityloxyd), einer Verbindung $C_{12}H_{20}O$ (homolog mit Phoron) und dem Pinakon $[(CH_3)(C_2H_5)C(OH)-]_2$ (SCHRAMM, *B.* **16**, 1581). Die erstgenannte Verbindung entsteht auch bei Einw. von Calciumcarbid auf Methyläthylketon (BODROUX, TABOURY, *Bl.* [4] **3**, 831; **5**, 950; *C. r.* **149**, 422). Methyläthylketon reagiert mit alkoh. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung eines Produktes, das, mit überschüssiger Oxalsäure behandelt, das saure Oxalat des γ-Keto-$\alpha.\alpha'.\beta$-trimethyl-$\alpha.\alpha'$-diäthyl-piperidins liefert; Nebenprodukt bei der Einw. des alkoh. Ammoniaks auf Methyläthylketon ist eine dem Diacetonamin analoge Base $C_8H_{17}ON$ (TRAUBE, *B.* **41**, 778; **42**, 3299; D. R. P. 200203; *C.* **1908** II, 553; *Ar.* **246**, 666; vgl. THOMAE, *Ar.* **243**, 294; **246**, 373). Methyläthylketon liefert mit Schwefelkohlenstoff und Ätzalkali 2.6-Disulfhydryl-4-keto-3-methyl-penthiophen (APITZSCH, *B.* **38**, 2895). Reagiert mit Chloressigester bei Gegenwart von Natriumamid unter Bildung von Methyläthylglycidsäureäthylester $(CH_3)(C_2H_5)C \overset{}{\underset{O}{—}} CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (CLAI-

SEN, *B.* 38, 707). Kondensiert sich mit Natriumcyanessigester in der Hitze zu 6-Imino-1.2.4-trimethyl-4-äthyl-3-cyan-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(3). Bei gemäßigter Kondensation entsteht dieses Produkt nur in untergeordneter Menge; hauptsächlich bildet sich ein Körper, der bei der Destillation unter vermindertem Druck CO_2 abspaltet und β-Methyl-β-äthyl-acrylsäurenitril liefert (GARDNER JUN., HAWORTH, *Soc.* 95, 1959). Mit Cyanessigester und Ammoniak entsteht ein Produkt, das bei der Zersetzung durch Wasser Äthan und

NC·CH·C(CH_3):C·CN
CO·NH——CO

liefert (GRANDE, *C.* 1897 I, 903; GUARESCHI, *C.* 1897 I, 928). Bei der Kondensation des Methyl-äthyl-ketons mit Oxalester entstehen Propionyl-brenztraubensäureester, Decantetron-(3.5.6.8) und 1-Methyl-cyclopentantrion-(2.4.5)-glyoxylsäure-(3)-äthylester

CH_3·CH—CO—CH·CO·CO_2·C_2H_5
OC————CO

(DIELS, SIELISCH, MÜLLER, *B.* 39, 1329). Kondensation von Methyläthylketon mit Bernsteinsäureester: STOBBE, STRIGEL, MEYER, *A.* 321, 88, 105. Methyläthylketon kondensiert sich mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Natronlauge zu Äthyl-styryl-keton C_6H_5·CH:CH·CO·C_2H_5, bei Anwesenheit von Chlorwasserstoff zu Methyl-[benzal-äthyl]-keton C_6H_5·CH:C(CH_3)·CO·CH_3 (HARRIES, MÜLLER, *B.* 35, 966); Kondensation mittels alkoholisch-wäßriger Lauge liefert u. a. zwei Verbindungen $C_{18}H_{18}O_2$ (stereoisomere Methyl-diphenyltetrahydro-γ-pyrone ?) (JAPP, MAITLAND, *Soc.* 85, 1488). Kondensation von Cuminol mit Methyläthylketon: HARRIES, WARUNIS, *A.* 330, 257, 261.

Verwendung. Methyläthylketon dient zur Darst. von Trional (BAYER & Co., D. R. P. 49073; *Frdl.* II, 521).

Verbindung $C_8H_{16}O_5Hg_3 = 2CH_3·CO·C_2H_5 + 3HgO$. *B.* Man versetzt eine wäßr., Methyläthylketon enthaltende Mercuriacetatlösung bei etwa 0° langsam mit Natronlauge, bis sich das anfangs ausfallende HgO wieder gelöst hat und überläßt die Lösung sich selbst (LASSERRE, *C.* 1905 II, 1125). — Gelblich weißes, amorphes Pulver.

Dimolekulares Methyläthylketonsuperoxyd $(C_4H_8O_2)_2$. *B.* Neben CH_3·CO·CH(OH)·CH_3 bei der Oxydation von Methyläthylketon mit 2,5%iger H_2O_2-Lösung bei Gegenwart von Schwefelsäure (PASTUREAU, *C. r.* 144, 91). — Farbloses, angenehm riechendes, bei gewöhnlicher Temperatur vollständig beständiges Öl, auch im Vakuum nur in Gegenwart von Wasser destillierbar. D^{15}: 1,042. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol. Die Mischung mit Wasser siedet unter 80 mm Druck konstant bei 48°, unter 130 mm Druck bei 56°. Das Öl explodiert beim Erhitzen über 100°, sowie in Berührung mit konz. Schwefelsäure. — Wird durch nascierenden Wasserstoff in der Kälte in Methyläthylketon verwandelt. Wird durch verd. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur unvollständig in Methyläthylketon und CH_3·CO·CH(OH)·CH_3 zerlegt. Bildet bei der Einw. von Brom in Gegenwart von Wasser Tetrabrommethyläthylketon CH_2Br·CO·CH_2·CBr_3 (PASTUREAU, *C. r.* 143, 968; *Bl.* [4] 5, 226).

Butanon-diäthylacetal, Methyläthylketon-diäthylacetal, β.β-Diäthoxy-butan $C_8H_{18}O_2 = (CH_3)(C_2H_5)C(O·C_2H_5)_2$. *B.* Aus Methyläthylketon, Acetiminoäthyläther-hydrochlorid und Alkohol (HESS, D. R. P. 197804; *C.* 1908 I, 1863; REITTER, H., *B.* 40, 3023). — Flüssigkeit von pfefferminzartigem Geruch. Kp: 120°; Kp_{100}: 68°.

Butan-disulfonsäure-(2.2), Methyläthylmethandisulfonsäure $C_4H_{10}O_6S_2 = (CH_3)(C_2H_5)C(SO_3H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Behandeln von Äthandisulfonsäure-(1.1)-diäthylester CH_3·CH(SO_3·C_2H_5)$_2$ mit Natriumäthylat und C_2H_5I. Man verseift den Ester durch konz. Ätzbarytlösung und stellt aus dem Bariumsalze das Kupfersalz dar (MAUZELIUS, *B.* 21, 1552). — Äußerst zerfließliche Prismen. — $Na_2C_4H_8O_6S_2 + 3H_2O$. Prismen. Sehr schwer löslich in starkem Alkohol. — $BaC_4H_8O_6S_2 + 2^1/_2H_2O$. Prismen. 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 19,8 Tle. des wasserfreien Salzes. — $CuC_4H_8O_6S_2 + 5H_2O$. Große Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $Ag_2C_4H_8O_6S_2$. Leicht lösliche Nädelchen.

Butanoxim-(2), Methyläthylketon-oxim, Methyläthylketoxim $C_4H_9ON = CH_3$·C(:N·OH)·C_2H_5. *B.* Bei 24-stündigem Stehen von Methyläthylketon mit einer wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Hydroxylamin (JANNY, *B.* 15, 2779). — Öl; erstarrt nicht im Kältegemisch (J.). Kp: 152—153° (korr.) (J.); Kp_{763}: 152° (TRAPESONZJANZ, *B.* 26, 1433). $D^{14,8}$: 0,9263 (GUYE, BAND, *C. r.* 132, 1554); $D^{14,4}$: 0,9255 (G., B., *C.* 1901 II, 260); D^{20}_{4}: 0,9232 (TR., *B.* 26, 1433); D^{24}_{24}: 0,9195 (J., *B.* 15, 2779). Löslich in etwa 10 Vol. Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther (J.). n_D: 1,4428 (TR., *B.* 26, 1432). Capillaritätskonstante bei verschiedenen Temperaturen: G., B., *C. r.* 132, 1553. Bildungswärme: LANDRIEU, *C. r.* 140, 869. Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 653,0 (SUBOW, *C.* 1903 II, 1415). Spezifische Wärme und latente Verdampfungswärme: LUGININ, *C. r.* 132, 88; *A. ch.*

[7] **27**, 119. — Methyläthylketoxim liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 150—200°, oder in Gegenwart von Kupfer oberhalb 200° als Hauptprodukt Di-sek.-butyl-amin, daneben 2-Amino-butan (MAILHE, *C. r.* **141**, 114; *Bl.* [3] **33**, 964; SABATIER, M., *A. ch.* [8] **16**, 104). Behandelt man Methyläthylketoxim mit Phosphorpentachlorid und das Reaktionsprodukt mit Wasser, so erhält man Äthylamin und Essigsäure neben wenig Methylamin und Propionsäure, ein Beweis, daß bei der Umlagerung des Oxims vorwiegend Äthylacetamid und in untergeordneter Menge Methylpropionamid entstehen (HANTZSCH, *B.* **24**, 4020). Methyläthylketoxim gibt mit konz. Natronlauge ein krystallinisches Natriumsalz (JANNY, *B.* **15**, 2780).

O-Methyläther des Methyläthylketoxims $C_5H_{11}ON = (CH_3)(C_2H_5)C:N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyläthylketoxim durch Einw. von Dimethylsulfat in alkal. Lösung (PONZIO, CHARRIER, *G.* **37** I, 507). — Flüssig. $Kp_{736,3}$: 95°. Mit Alkohol und Äther in allen Verhältnissen mischbar, schwer löslich in Wasser. Zerfällt mit 10%iger Salzsäure in Methyläthylketon und α-Methylhydroxylamin. — $(C_5H_{11}ON + HCl)_2 + PtCl_4$. Gelbe Prismen.

Methyläthylketazin, Bis-methyläthyl-azimethylen $C_8H_{16}N_2 = (CH_3)(C_2H_5)C:N\cdot N:C(CH_3)(C_2H_5)$. *B.* Aus Methyläthylketon und Hydrazin (CURTIUS, THUN, *J. pr.* [2] **44**, 165). Entsteht neben Hydrazodicarbonimid bei der trocknen Destillation von Methyläthylketon-semicarbazon (SCHOLTZ, *B.* **29**, 611). — Flüssigkeit. Kp: 169—170° (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 383), 168—172° (C., T.), 167—168° (SCH.); Kp_{37}: 85,7° (B.); Kp_{12}: 75° (C., T.). D_4^{20}: 0,8404 (B., *Ph. Ch.* **22**, 390); D^{24}: 0,8335 (C., T.); $D_4^{22,6}$: 0,8338 (B.). $n_\alpha^{22,6}$: 1,44826; $n_D^{22,6}$: 1,45160; $n_\gamma^{22,6}$: 1,46717 (B., *Ph. Ch.* **22**, 391).

Oxybutyl-unterphosphorige Säure $C_4H_{11}O_3P = (CH_3)(C_2H_5)C(OH)\cdot PO_2H_2$. *B.* Bei längerem Kochen von unterphosphoriger Säure mit einem Überschuß von Methyläthylketon am Rückflußkühler, neben Oxybutylphosphinsäure (MARIE, *C. r.* **136**, 234; *A. ch.* [8] **3**, 389). — Hygroskopischer Sirup, löslich in Alkohol und Aceton. Die Verbindung gibt bei der Oxydation mit Brom Oxybutylphosphinsäure. — $Cu(C_4H_{10}O_3P)_2 + 4H_2O$. Blau, krystallinisch; zersetzt sich oberhalb 70°; löslich in Wasser und Alkohol. — $AgC_4H_{10}O_3P$. Zersetzt sich oberhalb 100° explosionsartig. — $Pb(C_4H_{10}O_3P)_2$. Krystallmasse; erweicht bei 95°; leicht löslich in Wasser (MARIE, *A. ch.* [8] **3**, 389).

Oxybutylphosphinsäure $C_4H_{11}O_4P = (CH_3)(C_2H_5)C(OH)\cdot PO(OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Methyläthylketon mit unterphosphoriger Säure, neben oxybutylunterphosphoriger Säure; leichter durch Oxydation dieser Säure mittels Broms (MARIE, *C. r.* **136**, 234; *A. ch.* [8] **3**, 391). — Blättchen aus Methylalkohol und Aceton. F: 158—159°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und heißem Eisessig, schwer in Chloroform und Aceton, unlöslich in Äther. Gibt eine Benzoylverbindung (M.). Mit Benzoylchlorid und Pyridin entsteht ein öliges Benzoat $C_{11}H_{15}O_5P$ (Syst. No. 904).

1-Chlor-butanon-(2), α-Chlor-β-oxo-butan, Chlormethyl-äthyl-keton $C_4H_7OCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von freiem Chlor (1 Mol.) oder von Sulfurylchlorid (1 Mol.) auf Methyläthylketon (1 Mol.), besonders in direktem Sonnenlichte, neben dem in größeren Mengen entstehenden Methyl-α-chloräthyl-keton $CH_3\cdot CO\cdot CHCl\cdot CH_3$ (HENRY, *C.* **1900** I, 1123; VAN REYMENANT, *C.* **1901** I, 95). Beim Chlorieren von Methyläthylketon in Gegenwart von Wasser und Marmor bei 70° als Nebenprodukt neben dem Isomeren $CH_3\cdot CO\cdot CHCl\cdot CH_3$ (KOLSHORN, *B.* **37**, 2474; KLING, *C. r.* **140**, 313; *Bl.* [3] **33**, 325; *A. ch.* [8] **5**, 538; FORSTER, FIERZ, *Soc.* **93**, 675). — Stechend riechende Flüssigkeit (H.). Kp_{760}: 134° bis 136° (KLING, *A. ch.* [8] **5**, 539); Kp_{754}: 125° (v. R.); Kp_{30}: 59—60° (K.). D^{12}: 1,080 (v. R.). Unlöslich in Wasser (H.). n^{10}: 1,42701 (v. R.). — Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure Monochloressigsäure (H., *C.* **1900** I, 1123). Setzt sich mit Kaliumacetat zum Ester des Propionylcarbinols um (KLING, *A. ch.* [8] **5**, 540). Mit KCN entsteht Propionylacetonitril (VAN REYMENANT, *C.* **1901** I, 95).

3-Chlor-butanon-(2), γ-Chlor-β-oxo-butan, Methyl-α-chloräthyl-keton $C_4H_7OCl = CH_3\cdot CO\cdot CHCl\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von trocknem, mit CO_2 verdünntem Chlor in abgekühltes Methyläthylketon (VLADESCO, *Bl.* [3] **6**, 404, 807; KORSCHUN, *B.* **38**, 1128; *R. A. L.* [5] **14** I, 394; *C.* **1905** I, 1153, 1559). Entsteht als Hauptprodukt bei der Einw. von freiem Chlor (1 Mol.) oder von Sulfurylchlorid (1 Mol.) auf Methyläthylketon (1 Mol.), besonders im Sonnenlicht, neben Chlormethyl-äthyl-keton (HENRY, *C.* **1900** I, 1123; VAN REYMENANT, *C.* **1901** I, 95). Beim Chlorieren von Methyläthylketon in Gegenwart von Wasser und Marmor bei 70°, neben Chlormethyl-äthyl-keton (KLING, *C. r.* **140**, 313; *Bl.* [3] **33**, 325; *A. ch.* [8] **5**, 538; FORSTER, FIERZ, *Soc.* **93**, 675). — Flüssigkeit von stechendem Geruch. Kp_{770}: 116° (KORSCHUN, *B.* **38**, 1128); Kp_{760}: 114—117° (KLING, *A. ch.* [8] **5**, 538); Kp_{758}: 115° (VAN REYMENANT, *C.* **1901** I, 95); Kp_{30}: 40—41° (KL.); Kp_{18}: 26° (Ko.). D^0: 1,032

(van R.). — Oxydation mit Salpetersäure führt zu α-Chlorpropionsäure (H.; van R.). Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° oder bei der Einw. von Alkali entsteht Methylacetylcarbinol $CH_3\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ (Vladesco, *Bl.* [3] 6, 808, 810). Mit KCN bildet sich α-Acetopropionitril $CH_3\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CH_3$ (van Reymenant, *C.* 1901 I, 95). Mit Natrium entsteht 3.4-Dimethyl-hexandion-(2.5) $CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$ (Vl., *Bl.* [3] 6, 809). Mit Natriumacetessigester wird α.β-Diaceto-n-buttersäureester gebildet (Korschun, *B.* 38, 1125). Alkoholisches Ammoniak gibt in der Kälte Methyl-α-aminoäthyl-keton $CH_3\cdot CO\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$, in der Wärme Tetramethylpyrazin (Vladesco, *Bl.* [3] 6, 818). Anilin liefert bei 100° 2.3-Dimethylindol (Vl., *Bl.* [3] 6, 825).

4-Chlor-butanon-(2), δ-Chlor-β-oxo-butan, Methyl-β-chloräthyl-keton $C_4H_7OCl = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus β-Chlor-propionylchlorid und Zinkdimethyl (Blaise, Maire, *Bl.* [4] 3, 268, 270). — Flüssigkeit von schwachem, nicht unangenehmem Geruch. Kp_{15}: 53° (B., M., *Bl.* [4] 3, 270). Liefert bei der Einw. von siedendem Diäthylanilin Methyl-vinyl-keton. Gibt mit Hydroxylamin 3-Methyl-isoxazolin (M., *Bl.* [4] 3, 276), mit Semicarbazid ein Semicarbazon, das beim Erhitzen mit wäßrigem Natriumacetat sehr leicht in die Verbindung $H_2N\cdot CO\cdot N<\begin{smallmatrix}N=C\cdot CH_3\\ CH_2-CH_2\end{smallmatrix}$ übergeht (B., M., *C. r.* 142, 216; M., *Bl.* [4] 3, 274), mit Hydrazinhydrat 3-Methyl-pyrazolin, mit Phenylhydrazin 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolin (M., *Bl.* [4] 3, 277, 278).

1.3-Dichlor-butanon-(2), Chlormethyl-α-chloräthyl-keton $C_4H_6OCl_2 = CH_2Cl\cdot CO\cdot CHCl\cdot CH_3$. *B.* Beim Chlorieren von Methyläthylketon (Vladesco, *Bl.* [3] 6, 830; vgl. Faworski, *J. pr.* [2] 51, 555). — Flüssig. Kp_{753}: 165°; D^0: 1,096 (V., *Bl.* [3] 6, 830).

3.3-Dichlor-butanon-(2), Methyl-α.α-dichloräthyl-keton $C_4H_6OCl_2 = CH_3\cdot CO\cdot CCl_2\cdot CH_3$. *B.* Man gibt unter Kühlung und Umschütteln 3%ige HClO-Lösung zu Dimethylacetylen (Faworski, Desbout, *J. pr.* [2] 51, 549). — Flüssig. Kp_{750}: 113—114°. D^0: 1,2217; D^{17}: 1,2025. — Bei längerem Kochen mit K_2CO_3-Lösung entsteht Methacrylsäure, mit NH_3O Diacetyldioxim.

3.4-Dichlor-butanon-(2), Methyl-α.β-dichloräthyl-keton $C_4H_6OCl_2 = CH_3\cdot CO\cdot CHCl\cdot CH_2Cl$. *B.* Man sättigt trocknes Acrolein mit trocknem Chlor und setzt den erhaltenen Dichlorpropionaldehyd mit Diazomethan in Äther um (Schlotterbeck, *B.* 42, 2564). — Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch. Destilliert unter 0,2 mm aus einem 30—40° warmen Bade.

1.1.3-Trichlor-butanon-(2), Dichlormethyl-α-chloräthyl-keton $C_4H_5OCl_3 = CHCl_2\cdot CO\cdot CHCl\cdot CH_3$. *B.* Beim Zersetzen von 1-Methyl-1.3.3.5.5-pentachlor-cyclohexantrion-(2.4.6) mit Wasser (Schneider, *M.* 20, 411). — Öl von stark reizendem Geruch. Erstarrt noch nicht bei —20°. Kp_{25-26}: 72—74°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther und Benzol.

1-Brom-butanon-(2), Brommethyl-äthyl-keton $C_4H_7OBr = CH_2Br\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Bei Einw. von Brom auf Methyläthylketon, neben dem Methyl-α-bromäthylketon (van Reymenant, *C.* 1901 I, 95). — Flüssig. Kp: 145—146°. Unlöslich in Wasser. Reizt die Schleimhäute.

3-Brom-butanon-(2), Methyl-α-bromäthyl-keton $C_4H_7OBr = CH_3\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Hauptprodukt bei der Einw. von Brom auf Methyläthylketon, neben Brommethyl-äthyl-keton $CH_2Br\cdot CO\cdot C_2H_5$ (van Reymenant, *C.* 1901 I, 95). — Flüssig. Kp: 133—134°. Unlöslich in Wasser. Reizt die Schleimhäute.

3.4-Dibrom-butanon-(2), Methyl-α.β-dibromäthyl-keton $C_4H_6OBr_2 = CH_3\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. *B.* Aus α.β-Dibrompropionaldehyd und Diazomethan in Äther (Schlotterbeck, *B.* 42, 2563). — Ziemlich dickflüssiges Öl von nicht unangenehmem, schwach stechendem Geruch. $Kp_{0,2}$: 53°. Wird auch im Dunkeln allmählich gelb, dann braun.

1.4.4.4-Tetrabrom-butanon-(2), Brommethyl-β.β.β-tribromäthyl-keton $C_4H_4OBr_4 = CH_2Br\cdot CO\cdot CH_2\cdot CBr_3$. *B.* Aus Methyläthylketonsuperoxyd $(C_4H_8O_2)_2$ und Brom in Gegenwart von Wasser (Pastureau, *C. r.* 143, 968; 144, 92; *Bl.* [4] 5, 226). — Weiße Krystalle (aus Alkohol) von stechendem Geruch. F: 50° (Quecksilber-Bad). Unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol. — Liefert bei der Einw. von siedender wäßriger K_2CO_3-Lösung Acetol.

1.1.1.4.4.4-Hexabrom-butanon-(2), Tribrommethyl-β.β.β-tribromäthyl-keton, $C_4H_2OBr_6 = CBr_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CBr_3$. *B.* Aus α.α-Dibromäthylen und HBrO (Demole, *B.* 11, 1710). — Krystalle (aus Alkohol). F: 89—90°. Spez. Gew. (geschmolzen): 2,88 (bei 0°). Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol. — Rauchende Salpetersäure oxydiert zu Malonsäure. Wird von Natriumamalgam (und Salzsäure) zu Methyläthylketon reduziert

1-Azido-butanon-(2), Triazomethyl-äthyl-keton $C_4H_7ON_3 = N_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Man schüttelt 70 g 1-Chlor-butanon-(2) mit einer Lösung von 50 g Natriumazid in 300 ccm Wasser bei Gegenwart von etwas Essigsäure (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **93**, 677). — Farbloses Öl. Kp_2: 56°. Ist etwas beständiger als das sonst sehr ähnliche 3-Azido-butanon-(2).

Oxim $C_4H_8ON_4 = N_3 \cdot CH_2 \cdot C(:NOH) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Azido-butanon-(2) mit Hydroxylamin (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **93**, 678). — Wird beim Erwärmen mit Alkalien unter Bildung von Stickstoff und Stickstoffwasserstoffsäure zersetzt.

3-Azido-butanon-(2), Methyl-α-triazoäthyl-keton $C_4H_7ON_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CHN_3 \cdot CH_3$. *B.* Man schüttelt 60 g 3-Chlor-butanon-(2) 24 Stunden lang mit einer wäßrigen Lösung von 40 g Natriumazid in Gegenwart von etwas Essigsäure (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **93**, 675). — Farbloses Öl. Kp_2: 46°. D_{15}^{15}: 1,057. Mit organischen Flüssigkeiten mischbar. Ist dem Triazoaceton sehr ähnlich. Kann der Lösung in verdünnter Natronlauge durch Äther nicht entzogen werden.

2.2-Bis-[methylsulfon]-butan, Bis-[methylsulfon]-methyl-äthyl-methan $C_6H_{14}O_4S_2 = (CH_3)(C_2H_5)C(SO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Analog dem Sulfonal (S. 662) (BAUMANN, KAST, *H.* **14**, 60). — Prismen (aus Wasser). F: 74°.

2.2-Bis-[äthylsulfon]-butan, Bis-[äthylsulfon]-methyl-äthyl-methan, Trional $C_8H_{18}O_4S_2 = (CH_3)(C_2H_5)C(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man kondensiert Methyläthylketon mit Äthylmercaptan zum Mercaptol und oxydiert dieses mit Permanganatlösung (BAUMANN, KAST, *H.* **14**, 63; FROMM, *A.* **253**, 149; BAYER & Co., D. R. P. 49073; *Frdl.* II, 521). Man behandelt α.α-Bis-äthylsulfon-propan $C_2H_5 \cdot CH(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$ mit Natronlauge und Methyljodid (FROMM, *A.* **253**, 152; BAYER & Co.) oder α.α-Bis-äthylsulfon-äthan $CH_3 \cdot CH(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$ mit Natronlauge und Äthyljodid (FROMM, BAYER & Co.). — Tafeln aus Alkohol (B., K.); mikroskopische, quadratförmige Tafeln aus Äther (GABUTTI, *C.* **1907** II, 744; *G.* **37** II, 54). F: 76° (B., K.). Löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 320 Tln. Wasser (B., K.), bei 15° in 17,5 Tln. absol. Alkohol und 15,57 Tln. Äther (GABUTTI, *C.* **1907** II, 744; *G.* **37** II, 52). Die wäßr. Lösung schmeckt deutlich bitter (B., K.). — Trional dient als Schlafmittel (BAUMANN, KAST). Nachweis der Verfälschung mit Sulfonal: GABUTTI. Prüfung des Trionals: Deutsches Arzneibuch, 5. Ausg., S. 335.

3-Chlor-2.2-bis-[äthylsulfon]-butan $C_8H_{17}O_4ClS_2 = (CH_3)(CH_3 \cdot CHCl)C(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Methyl-α-chloräthyl-keton-mercaptol (aus Methylchloräthylketon und Äthylmercaptan) wird mit kalter Kaliumpermanganatlösung oxydiert (POSNER, FAHRENHORST, *B.* **32**, 2755). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 70—71°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform, Eisessig, heißem Wasser und Äther.

3. ***Methyl-propanal, α-Oxo-β-methyl-propan, Isobutyraldehyd*** $C_4H_8O = (CH_3)_2CH \cdot CHO$. *V.* In der durch Destillation von Kolophonium gewonnenen „Harzessenz" (TILDEN, *B.* **13**, 1604). — *B.* Beim Erhitzen von Isobutylenbromid $(CH_3)_2CBr \cdot CH_2Br$ mit 20 Vol. Wasser auf 160° (LINNEMANN, ZOTTA, *A.* **162**, 36). Beim Erhitzen von Isocrotylchlorid $(CH_3)_2C:CHCl$ mit viel Wasser im Druckrohr auf 80—90° in glatter Reaktion (SCHESCHUKOW, Ж. **16**, 494). Bei der Oxydation von Isobutylalkohol mit Chromsäuremischung (LIPP, *A.* **205**, 2). Neben Isobuttersäure Formaldehyd und Alkenen bei der langsamen Verbrennung von Isobutylalkohol über glühendem Platin (v. STEPSKI, *M.* **23**, 801). Beim Leiten von Isobutylalkohol-Dampf durch ein rotglühendes eisernes Rohr (IPATJEW, *B.* **34**, 598), durch ca. 650° heiße, mit Eisen, Zink oder Messing beschickte Röhren (IPATJEW, *B.* **35**, 1052), über fein verteiltes Kupfer bei 240° (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **136**, 923), über Zinkchlorid in Kupferröhren bei ca. 550° (IPATJEW, *B.* **36**, 2009). Beim Erwärmen von Isopropenylcarbinol $CH_2:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$ mit schwefelsäurehaltigem Wasser (SCHESCHUKOW, Ж. **16**, 502). Beim Erhitzen von 1-Chlor-2-methyl-propanol-(2) $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2Cl$ mit Wasser auf 100° oder beim Erhitzen derselben Verbindung ohne Wasser, neben einem Gemisch ungesättigter Chloride C_4H_7Cl (KRASSUSKI, *C.* **1902** II, 20). Beim Leiten von gem.-Dimethyl-äthylenoxyd $(CH_3)_2C \cdot CH_2$ (mit O-Brücke) über Tonerde bei 210—400° (IPATJEW, LEONTOWITSCH, *B.* **36**, 2018). Beim Erhitzen von Äthylisocrotyläther $(CH_3)_2C:CH \cdot O \cdot C_2H_5$ mit 1%iger Schwefelsäure auf 140° (ELTEKOW, *B.* **10**, 1902). Durch 4-stündiges Erhitzen von Dimethyl-äthoxymethyl-carbinol $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ mit 2 Mol.-Gew. entwässerter Oxalsäure auf 110—115° (BÉHAL, SOMMELET, *C. r.* **138**, 91; *Bl.* [3] **31**, 305; S., *A. ch.* [8] **9**, 550), durch ½-stündiges Kochen desselben Carbinols mit 20%iger Schwefelsäure (STOERMER, *B.* **39**, 2297). Durch Überleiten von Isobuttersäure über Zinkstaub bei 300°, neben Diisopropylketon (MAILHE, *Ch. Z.* **33**, 243; *Bl.* [4] **5**, 619). Entsteht neben Ketonen bei der Destillation von isobuttersaurem Calcium (POPOW, *B.* **6**, 1255; BARBAGLIA,

GUCCI, *B.* 13, 1572). Aus dem Amid der α-Bromisovaleriansäure beim Kochen mit wäßr. oder alkoh. Kalilauge (MOSSLER, *M.* 29, 75). Durch Kochen von α-Oxyisovaleriansäure mit PbO_2 und Phosphorsäure in sehr guter Ausbeute (BAEYER, H. v. LIEBIG, *B.* 31, 2110). Beim Erwärmen der Lösung, welche aus äquimolekularen Mengen inakt. α-Amino-isovaleriansäure und NaOCl-Lösung in der Kälte entsteht (LANGHELD, *B.* 42, 2368; D. R. P. 226226; *C.* 1910 II, 1104). — *Darst.* 100 g Isobutylalkohol werden mit 750 ccm Wasser gemengt und eine Lösung von 135 g $K_2Cr_2O_7$ in 675 ccm H_2O und 50 g H_2SO_4 allmählich zugesetzt. Man destilliert und rektifiziert beide Teile des aus zwei Schichten bestehenden Destillats für sich; was unter 98° übergeht, wird vereinigt und mit $NaHSO_3$ geschüttelt. Die ausgeschiedenen Krystalle preßt man ab, wäscht sie mit Äther und destilliert je 50 g derselben mit einer Lösung von 45 g krystallisierter Soda in 50 g Wasser (PFEIFFER, *B.* 5, 699; LIPP, *A.* 205, 2). In 200 g auf 90° erwärmten Isobutylalkohol gießt man tropfenweise ein Gemenge von 135 g $K_2Cr_2O_7$, 450 g H_2O und 180 g H_2SO_4, indem gleichzeitig CO_2 durch das Gefäß geleitet wird; der gebildete Aldehyd destilliert sofort ab (FOSSEK, *M.* 2, 614). Apparat hierzu: F., *M.* 4, 660. Der rohe Isobutyraldehyd wird mit 1°/₀ konz. Schwefelsäure versetzt und abgekühlt; es scheidet sich Triisobutyraldehyd ab, den man mit Wasser wäscht, abpreßt und zur Rückverwandlung in monomolekularen Isobutyraldehyd etwa eine Stunde mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade unter Rückfluß erwärmt (F., *M.* 4, 661).

Physikalische Eigenschaften. Stechend riechende Flüssigkeit. Kp_{761}: 63° (FOSSEK, *M.* 4, 662); Kp_{757}: 63—64° (BRÜHL, *A.* 203, 18); Kp: 61° (STOERMER, *B.* 39, 2297). D_4^0: 0,8057 (FOSSEK, *M.* 4, 663); D^0: 0,8349 (PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 677); D^0: 0,8618 (PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 286); D_{15}^{15}: 0,79722 (W. H. PERKIN, *Soc.* 45, 476); D_4^{20}: 0,7938 (B.); D_{20}^{20}: 0,7898 (F.), 0,7950 (URECH, *B.* 12, 1744); D^{20}: 0,803 (LINNEMANN, ZOTTA, *A.* 162, 10); D_{25}^{25}: 0,78787 (PE., *Soc.* 45, 476); $D^{17,5}$: 0,7911 (PI., PU.). Isobutyraldehyd löst sich in 9 Vol. Wasser bei 20° (LINNEMANN, ZOTTA, *A.* 162, 10). n_α^{20}: 1,37094; n_D^{20}: 1,37302; n_γ^{20}: 1,38170 (BRÜHL, *A.* 203, 18). Spez. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 677. Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 599,90 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* 52, 343). Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *C. r.* 149, 343. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] 8, 325; 9, 133.

Chemisches Verhalten. Isobutyraldehyd oxydiert sich an der Luft, besonders schnell bei Gegenwart von fein verteiltem Platin, zu Isobuttersäure (PIERRE, PUCHOT, *C. r.* 70, 435). Eben diese Säure entsteht neben CO und CO_2 bei der elektrolytischen Oxydation von Isobutyraldehyd in verdünnter Schwefelsäure (LAW, *Soc.* 87, 205). — Isobutyraldehyd wird durch Natriumamalgam in wäßr. Lösung zu Isobutylalkohol reduziert (LINNEMANN, ZOTTA, *A.* 162, 11). Auch die Einw. von Magnesiumamalgam gibt u. a. Isobutylalkohol (TISCHTSCHENKO, GRIGORJEW, *C.* 1906 II, 1555). Isobutyraldehyd liefert beim Überleiten über reduziertes Nickel in Gegenwart von Wasserstoff bei 135—160° Isobutylalkohol in glatter Reaktion (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* 137, 302); desgleichen wird er bei ca. 400° durch komprimierten Wasserstoff in Gegenwart von Eisen zu Isobutylalkohol reduziert (IPATJEW, *B.* 40, 1273; *C.* 1907 II, 2035). Bei 14-stündigem Erhitzen von Isobutyraldehyd im geschlossenen Rohre auf 150° mit $Ba(OH)_2$ und Wasser werden Isobutyralkohol und Isobuttersäure gebildet (LEDERER, *M.* 22, 537). — Isobutyraldehyd gibt mit Brom in absol. Methylalkohol bei Gegenwart von Marmor α-Bromisobutyraldehyd-dimethylacetal (ZEISEL, DANICK, *M.* 30, 727). Liefert mit PCl_5 Isobutylidenchlorid $(CH_3)_2CH\cdot CHCl_2$ neben 1-Chlor-2-methyl-propen-(1) $(CH_3)_2C:CHCl$ (OECONOMIDES, *Bl.* [2] 35, 498). Die Einw. von Ammoniak auf Isobutyraldehyd führt zu einer Verbindung $C_{28}H_{62}ON_6$ („Oxyheptaisobutylidenamin", s. S. 674) (LIPP, *A.* 205, 4). Isobutyraldehyd vereinigt sich mit Blausäure zu α-Oxy-isovaleriansäurenitril (LIPP, *A.* 205, 24). — Einw. von Phosphoniumhalogeniden PH_4Halg auf Isobutyraldehyd: DE GIRARD, *A. ch.* [6] 2, 32; MESSINGER, ENGELS, *B.* 21, 332.

Die Behandlung des Isobutyraldehyds mit Halogenen (BARBAGLIA, *B.* 5, 1052; 6, 1064), Säuren (DEMTSCHENKO, *B.* 6, 1176), Zinkchlorid (FOSSEK, *M.* 2, 616), Aluminiumoxyd (bei 350°) (IPATJEW, *C.* 1906 II, 87) führt zu Paraisobutyraldehyd $C_{12}H_{24}O_3$ (Syst. No. 2952). Die Einw. von trocknem Chlorwasserstoff auf (nach LIEBEN [Privatmitteil.] wahrscheinlich unreinen) Isobutyraldehyd führt zu einer Verbindung $C_8H_{14}O$ (?) (OECONOMIDES, *Bl.* [2] 36, 209). Die Einw. von Natriumacetatlösung führt zu einem anderen Produkt gleicher Zusammensetzung $C_8H_{14}O$ (?) und zum Isobutyrat des Oktaglykols $(CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot O\cdot OC\cdot CH(CH_3)_2$ (FOSSEK, *M.* 2, 616; BRAUCHBAR, KOHN, *M.* 19, 16; FRANKE, KOHN, *M.* 19, 358). Natrium erzeugt aus Isobutyraldehyd gleichfalls Oktaglykolisobutyrat (LEDERER, *M.* 22, 537). Bei Einw. von Magnesiumamalgam auf Isobutyraldehyd entstehen Isobutylalkohol, Isobuttersäureisobutylester, das Monoisobutyrat und das Diisobutyrat des Oktaglykols, das Isobutyrat einer Oxysäure $C_8H_{16}O_3$, Oktaglykol und das Isobutyrat des Oxyoctylsäureisobutylesters (TISCHTSCHENKO, GRIGORJEW, *C.* 1906 II, 1555). Aus Isobutyraldehyd entsteht unter Einw. von Aluminiumisobutylat als Hauptprodukt Isobuttersäureisobutylester, daneben Isobutylalkohol und das Isobutyrat des Oktaglykols (TISCH-

[Mo]schenko, *C.* 1906 II, 1552). Beim Schütteln von Isobutyraldehyd mit Kalkmilch entstehen Isobutyraldol und das Isobutyrat des Oktaglykols, sowie Isobuttersäure und Oktaglykol; Kalkmilch bei 150° erzeugt Oktaglykol, Isobuttersäure und etwas Isobutylalkohol (Herrmann, *M.* 25, 188). Mit sehr wenig alkoholischem Kali entsteht aus Isobutyraldehyd bei —20° glatt Isobutyraldol $C_8H_{16}O_2$ (Franke, Kohn, *M.* 19, 357). Alkoholische Kalilauge (3 Mol.-Gew. Isobutyraldehyd auf 1 Mol.-Gew. KOH) liefert Oktaglykol, in geringer Menge die entsprechende Oxysäure $C_8H_{16}O_3$ und als deren Spaltprodukt Isobuttersäure (Fossek, *M.* 4, 663; Brauchbar, Kohn, *M.* 19, 16; Franke, Kohn, *M.* 19, 354; Franke, *M.* 21, 1124; Michel, Spitzauer, *M.* 22, 1110). Mit wäßr. Kali entsteht zunächst Isobutyraldol, bei genügend langer Einw. Oktaglykol und isobuttersaures Kalium (Brauchbar, *M.* 17, 637; Franke, Kohn, *M.* 19, 357; Lieben, *M.* 22, 304). Mit fester Pottasche oder [50]%/_0 iger wäßr. Pottaschelösung bilden sich das Isobutyrat des Oktaglykols und Isobutyraldol (Brauchbar, *M.* 19, 643; Kirchbaum, *M.* 25, 250). Wird Isobutyraldehyd mit KCN auf dem Wasserbade erhitzt, so entstehen Isobutyraldol, das Isobutyrat des Oktaglykols und Isobuttersäure; dieselben Produkte treten auf, wenn Isobutyraldehyd und KCN in Äther zur Reaktion gelangen; in alkoh. Lösung hingegen entsteht hauptsächlich Oktaglykol, daneben Isobuttersäure, Isobuttersäureäthylester und Propionitril (Taipale, *C.* 1909 II, 1841). Wäßr. Cyankaliumlösung führt Isobutyraldehyd in Isobutyraldolcyanhydrin über (Kohn, *M.* 19, 520; Claisen, *A.* 306, 328).

Isobutyraldehyd kondensiert sich mit Formaldehyd bei Gegenwart von Kalkmilch zu 2.2-Dimethyl-propandiol-(1.3) (Apel, Tollens, *A.* 289, 38; vgl. *B.* 27, 1088). Bei der Kondensation mit acetaldehydhaltigem Glyoxal mittels konz. Pottaschelösung entsteht die Verbindung $OHC\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CHO$ (?) und die Verbindung $CH_3\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CHO$ (?) (Rosinger, *M.* 28, 947). Mit Methyläthylacrolein bildet sich das Aldol $CH_3\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CHO$ (Morawetz, *M.* 26, 127). Isobutyraldehyd kondensiert sich mit Lävulinsäure in Gegenwart von Natronlauge zu Isobutylidenlävulinsäure, $(CH_3)_2CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Meingast, *M.* 26, 268). Die Kondensation von Isobutyraldehyd mit Teraconsäureester mittels Natriumäthylats führt zu α-Isopropyl-δ.δ-dimethylfulgensäure (neben anderen Produkten) (Stobbe, Brunner, *B.* 38, 3683). Bei 7-tägigem Stehen von Isobutyraldehyd mit α-Bromisobuttersäureester und trocknem Zink entsteht α-Dimethyl-β-isopropyl-äthylenmilchsäureäthylester (Reformatski, *B.* 28, 2842). Aus Isobutyraldehyd und Acetylendimagnesiumbromid läßt sich das Glykol $(CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot C\vdots C\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)_2$ herstellen (Jozitsch, *Bl.* [3] 30, 11). Isobutyraldehyd kondensiert sich unter der Einw. von Pyridin mit Formamid bei 170—180° zu Isobutyliden-bis-formamid (A. Reich, *M.* 25, 936), mit Acetamid zu Isobutyliden-bis-acetamid (M. Reich, *M.* 25, 967).

Paraisobutyraldehyd $C_{12}H_{24}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH<^{O\cdot CH[CH(CH_3)_2]}_{O\cdot CH[CH(CH_3)_2]}>O$ s. Syst. No. 2952.

Verbindung $C_8H_{14}O$ (?). *B.* Bei anhaltendem Einleiten von trocknem Salzsäuregas in [wahrscheinlich nicht reinen (Lieben, Privatmitteilung)] Isobutyraldehyd (Oeconomides, *Bl.* [2] 36, 209). — Angenehm riechendes, dickflüssiges Öl. $Kp_{771,4}$: 230—231° (korr.). D°: 0,9575. Reduziert Silberlösung mit Spiegelbildung. Wird von Alkalien in der Hitze verharzt. Nimmt direkt Brom auf.

Verbindung $C_8H_{14}O$ (?). *B.* Beim Erhitzen von [unreinem (Lieben, Privatmitteilung)] Isobutyraldehyd mit konz., wäßr. Natriumacetat-Lösung auf 150° (Fossek, *M.* 2, 616). — Flüssig. Riecht angenehm esterartig. Siedet im Kohlensäurestrome unzersetzt bei 149—151°. Oxydiert sich an der Luft, dabei die Säure $C_8H_{14}O_2$, Essigsäure und eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure liefernd. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Essigsäure und Isobuttersäure. Reduziert ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Gibt mit $NaHSO_3$ eine krystallisierte Verbindung. Nimmt, in CS_2 gelöst, zwei Atome Brom auf; das resultierende Additionsprodukt $C_8H_{14}OBr_2$ bildet mit $NaHSO_3$ eine krystallinische Verbindung.

Isobutyraldehyd-diäthylacetal, Isobutyliden-diäthyläther $C_8H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Sättigen eines Gemenges von Isobutyraldehyd und Alkohol mit HCl und Behandeln des Produktes mit Natriumäthylat (Oeconomides, *Bl.* [2] 35, 500). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp: 134—136°. $D^{20,4}$: 0,9957.

Verbindung $C_{10}H_{20}O = (CH_3)_2C:CH\cdot O\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot O\cdot C_2H_5$ (?). *B.* Wurde gelegentlich der Darstellung von Isobutyliden-diäthyläther erhalten, als ein wasserhaltiges Natriumäthylat angewendet wurde (Oeconomides, *Bl.* [2] 36, 210). — Angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit. $Kp_{754,8}$: 223°. D°: 0,9415. — Nimmt direkt Brom auf. Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° Äthylchlorid und ein Harz.

Isobutyraldehydschweflige Säure $C_4H_{10}O_4S = (CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot O\cdot SO_2H$. — $NaC_4H_9O_4S$. *B.* Aus Isobutyraldehyd und Natriumdisulfit-Lösung (LIPP, *A.* **205**, 3). — Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Äthyl-α-chlorisobutyl-äther $C_6H_{13}OCl = (CH_3)_2CH\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von HCl-Gas auf ein Gemisch von Isobutyraldehyd und absol. Alkohol (D. GAUTHIER, *A. ch.* [8] **16**, 312). — Kp_{760}: 118—120° (teilweise Zers.).

Tri-isobutyliden-diamin $C_{12}H_{24}N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH:N—CH[CH(CH_3)_2]—N:CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Findet sich als nicht flüchtiger Rückstand bei raschem Destillieren der aus Isobutyraldehyd und Ammoniak erhältlichen Verbindung $C_{28}H_{62}ON_6$ (s. u.) (LIPP, *A.* **211**, 345). — Farbloses Öl. Destilliert bei raschem Erhitzen fast unzersetzt bei 153—155°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Zerfällt bei längerem Erhitzen auf 140—150° unter Bildung von NH_3 und $(CH_3)_2CH\cdot CH:N\cdot CH:C(CH_3)_2$ (Syst. No. 338). Erteilt Wasser eine schwach alkalische Reaktion. Wird von kochenden Alkalien nicht verändert. Mineralsäuren bewirken aber sofort quantitative Spaltung in NH_3 und Isobutyraldehyd. Verbindet sich mit 2 Mol. Blausäure.

Verbindung $C_{28}H_{62}ON_6$ =

$$(CH_3)_2CH\cdot CH<\begin{array}{l}NH—CH[CH(CH_3)_2]—NH—CH[CH(CH_3)_2]—NH—CH[CH(CH_3)_2]\\ NH—CH[CH(CH_3)_2]—NH—CH[CH(CH_3)_2]—NH—CH[CH(CH_3)_2]\end{array}>O\ (?)$$

(„Oxyheptaisobutylidenamin"). *B.* Bei allmählichem Zusetzen von Isobutyraldehyd zu überschüssigem konzentriertem wäßrigem Ammoniak und Verdunsten der gebildeten Ölschicht bei 7—10° (LIPP, *A.* **205**, 4). — Ziemlich große, hexagonale (HAUSHOFER, *Z. Kr.* **4**, 578) Krystalle (aus Äther). F: 31°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Ligroin. Die wäßrige Lösung reagiert alkalisch. — Zerfällt bei rascher Destillation in NH_3, Isobutyraldehyd und Triisobutylidendiamin $C_{12}H_{24}N_2$; bei langsamer Destillation bilden sich NH_3, Isobutyraldehyd und $(CH_3)_2CH\cdot CH:N\cdot CH:C(CH_3)_2$. Verdünnte Säuren spalten sofort in Isobutyraldehyd und Ammoniak.

Carboisobutyraldin $C_9H_{18}N_2S_2$, aus Isobutyraldehyd, NH_3 und CS_2, s. bei Schwefelkohlenstoff, Syst. No. 218.

2-Methyl-propanoxim-(1), Isobutyraldoxim $C_4H_9ON = (CH_3)_2CH\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus Isobutyraldehyd und Hydroxylamin (PETRACZEK, *B.* **15**, 2784). Durch Reduktion des Nitroisobutylens $(CH_3)_2C:CH\cdot NO_2$ mit Aluminium-Amalgam oder Zinkstaub und Essigsäure (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* **134**, 1146). — Farbloses, unangenehm riechendes Öl (B., W.). Bleibt bei —80° flüssig (DUNSTAN, DYMOND, *Soc.* **65**, 226). Kp: 139° (P.), 140° (B., W.). D_4^0: 0,91059 (D., D.); $D_4^{20,5}$: 0,9015 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 214); D_4^{20}: 0,8943 (TRAPESONZJANZ, *B.* **26**, 1432); D_{15}^{15}: 0,89432 (D., D.). In Wasser ziemlich löslich, aber damit nicht mischbar (PETRACZEK, *B.* **15**, 2784). $n_\alpha^{20,5}$: 1,42752; $n_D^{20,5}$: 1,43022; $n_\gamma^{20,5}$: 1,44243 (BRÜHL). Magnetische Rotation: D., D. — Bei der Oxydation mit Sulfomonopersäure entsteht Isobutyrhydroxamsäure und Nitroisobutan (BAMBERGER, SCHEUTZ, *B.* **34**, 2033). Beim Behandeln der abgekühlten ätherischen Lösung mit PCl_5 und dann mit Wasser entstehen Isobutyramid und wenig Isopropylformamid (D., D.).

Isobutyr-aldazin, Isobutylidenazin, Bis-isopropyl-azimethylen $C_8H_{16}N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Hydrazinhydrat-Lösung auf Isobutyraldehyd (FRANKE, *M.* **19**, 531). Bei mehrstündigem Erhitzen von äquivalenten Mengen Isobutyraldol und wäßr. 50%iger Hydrazinhydratlösung (F., *M.* **19**, 526). — Schwach gelbe, durchdringend riechende, bewegliche Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei —20°. Kp: 163—165°; Kp_{14}: 63° (F.). — Wird durch konz. Chlorwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure oder durch Maleinsäure in Dimethyl-isopropyl-pyrazolin $NH<\begin{array}{l}N=\!=\!=\!=\!=\!=\!=CH\\ CH[CH(CH_3)_2]—C(CH_3)_2\end{array}$ (Syst. No. 3461) umgelagert (F., *M.* **20**, 849, 858). Liefert durch Reduktion mit Natrium und Alkohol Isobutylamin unter intermediärer Bildung von Diisobutylhydrazin (F., *M.* **19**, 529). Addiert Brom (F., *M.* **19**, 534). Zerfällt beim Kochen mit verd. Salzsäure in Isobutyraldehyd und Hydrazin (F., *M.* **19**, 528); desgl. beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure oder bei Behandlung der alkoholischen Lösung mit konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung (F., *M.* **20**, 860). Gibt mit 2 Mol. Äthyljodid eine krystallisierte Verbindung [weiße zarte Nadeln (aus Alkohol und Chloroform)], die wahrscheinlich ein Gemenge des Mono- und Di-Jodäthylates ist (F., *M.* **20**, 861). — Verbindung mit Silbernitrat. $C_8H_{16}N_2 + AgNO_3$. Krystallinischer Niederschlag (F., *M.* **19**, 533). Verfärbt sich gegen 95°, schmilzt unter Zers. bei 115° (F., *M.* **20**, 857). In kaltem Wasser sehr schwer, in heißem leicht löslich (F., *M.* **19**, 533).

Oxyisobutylphosphinsäure $C_4H_{11}O_4P = (CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot PO(OH)_2$. *B.* In (4 Mol.-Gew.) Isobutyraldehyd tropft man unter guter Kühlung (1 Mol.-Gew.) PCl_3, behandelt das Reaktionsprodukt mit Wasser und dampft die Lösung ein (FOSSEK, *M.* **5**, 641). —

Krystallinische Masse oder rhombisch-bipyramidale (v. ZEPHAROVICH, *M.* 5, 641; *Z. Kr.* 15, 231) Tafeln. F: 168—169°. — Wird von HI zu Isobutylphosphinsäure reduziert. — $Ba(C_4H_{10}O_4P)_2$. — $BaC_4H_9O_4P$.

2-Chlor-2-methyl-propanal-(1), α-Chlor-isobutyraldehyd $C_4H_7OCl = (CH_3)_2CCl\cdot CHO$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Isobutylalkohol (BROCHET, *Bl.* [3] 7, 641). Beim Erhitzen von Dichlordiisobutyläther $(CH_3)_2CCl\cdot CHCl\cdot O\cdot C_4H_9$ mit Wasser auf 100° oder von Chlorisobutyraldehyd-di-isobutylacetal (s. u.) mit entwässerter Oxalsäure (B., *A. ch.* [7] 10, 353). — Bleibt bei —20° flüssig. Kp: 90°; D^{15}_4: 1,053 (B., *Bl.* [3] 7, 641). — Bildet bei der Einw. von Methylmagnesiumbromid Dimethylisopropylcarbinol neben den Verbindungen $(CH_3)_2C(OH)\cdot CHBr\cdot CH_3$ und $(CH_3)_2C(OH)\cdot CHCl\cdot CH_3$ (HENRY, *C.* 1907 II, 445; *R.* 26, 416, 425; *C. r.* 144, 308).

Trimolekularer α-Chlor-isobutyraldehyd $C_{12}H_{21}O_3Cl_3 = (CH_3)_2CCl\cdot CH{<}^{O\cdot CH[CCl(CH_3)_2]}_{O\cdot CH[CCl(CH_3)_2]}{>}O$ s. Syst. No. 2952.

α-Chlor-isobutyraldehyd-di-isobutylacetal $C_{12}H_{25}O_2Cl = (CH_3)_2CCl\cdot CH(O\cdot C_4H_9)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Dichlordiisobutyläther $(CH_3)_2CCl\cdot CHCl\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ mit Wasser (BROCHET, *A. ch.* [7] 10, 359). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von α-Chlor-isobutyraldehyd und Isobutylalkohol (BR., *A. ch.* [7] 10, 362). — Flüssig. Kp: 218°; Kp_{18}: 102°. D^{15}_4: 0,935. n_D: 1,426.

2-Chlor-2-methyl-propan-oxim-(1), α-Chlor-isobutyraldoxim $C_4H_8ONCl = (CH_3)_2CCl\cdot C:NOH$. *B.* Isobutylen wird in stark gekühltes Amylnitrit geleitet und zur Flüssigkeit tropfenweise konz. Chlorwasserstoffsäure gegeben (IPATJEW, SSOLONINA, *C.* 1901 II, 1201). — Krystalle. F: 96—97°.

Isobutyl-α.β-dichlorisobutyl-äther, Dichlordiisobutyläther $C_8H_{16}OCl_2 = (CH_3)_2CCl\cdot CHCl\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in abgekühlten, reinen Isobutylalkohol (BROCHET, *A. ch.* [7] 10, 348). — Flüssig. Kp: 192,5°; Kp_{18}: 83°. D^{15}_4: 1,031. — Beim Erhitzen mit Wasser entstehen Chlorisobutyraldehyd und das Acetal $C_4H_7Cl(OC_4H_9)_2$. Gibt man zu Dichlordiisobutyläther Methylmagnesiumbromid, so bildet sich die Verbindung $(CH_3)_2CCl\cdot CH(O\cdot C_4H_9)\cdot CH_3$; trägt man ihn dagegen in Methylmagnesiumbromid (2 Mol.-Gew.) ein, so entsteht die Verbindung $(CH_3)_2C:C(O\cdot C_4H_9)\cdot CH_3$ (HENRY, *C. r.* 144, 310; *C.* 1907 II, 445; *R.* 26, 421).

2.3-Dichlor-2-methyl-propanal-(1), α.β-Dichlor-isobutyraldehyd $C_4H_6OCl_2 = CH_2Cl\cdot CCl(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Beim Chlorieren von Isobutylalkohol in der Wärme (BROCHET, *A. ch.* [7] 10, 372). — Kp: 122—123°.

2-Brom-2-methyl-propanal-(1), α-Brom-isobutyraldehyd $C_4H_7OBr = (CH_3)_2CBr\cdot CHO$. *B.* Höchstwahrscheinlich beim Übergießen von frisch bereitetem α.β-Dibromisobutyl-isobutyliden-amin (s. u.) mit Wasser (LIPP, *A.* 211, 352). — *Darst.* Durch Einw. von Brom auf Paraisobutyraldehyd in Schwefelkohlenstofflösung erhält man Parabromisobutyraldehyd; man erhitzt ihn ca. 1 Stunde am Rückflußkühler auf 160° (FRANKE, *M.* 21, 206, 211). — Wasserhelle, leicht bewegliche, an feuchter Luft rauchende Flüssigkeit, die die Schleimhäute der Augen stark reizt. Kp_{750}: 113°; D: 1,555 (F.). — Wird durch Spuren von Säure oder Feuchtigkeit wieder in den trimolekularen Aldehyd (Parabromisobutyraldehyd) umgewandelt. Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Beim Kochen mit Dichromat-Schwefelsäuremischung entsteht α-Oxyisobuttersäure. Verbindet sich mit Natriumdisulfit. Beim Kochen mit Wasser entsteht α-Oxyisobutyraldehyd (F.). Wird durch Natronlauge in α.α-Dimethyl-äthylenglykol und α-Oxyisobuttersäure übergeführt (F., *M.* 21, 1130). Bei der Einw. von Aluminiumäthylat entsteht hauptsächlich α-Bromisobuttersäure-α-bromisobutylester (TISCHTSCHENKO, WISCHNJAKOW, *C.* 1906 II, 1554).

Trimolekularer α-Bromisobutyraldehyd, Parabromisobutyraldehyd $C_{12}H_{21}O_3Br_3 = (CH_3)_2CBr\cdot CH{<}^{O\cdot CH[CBr(CH_3)_2]}_{O\cdot CH[CBr(CH_3)_2]}{>}O$ s. Syst. No. 2952.

α-Brom-isobutyraldehyd-dimethylacetal $C_6H_{13}O_2Br = (CH_3)_2CBr\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Isobutyraldehyd in absoluten Methylalkohol mit Brom bei Gegenwart von Marmor (ZEISEL, DANIEK, *M.* 30, 727). — Gibt mit heißer Kalilauge α-Methylacrolein-dimethylacetal.

Äthyl-α.β-dibromisobutyl-äther $C_6H_{12}OBr_2 = (CH_3)_2CBr\cdot CHBr\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus $(CH_3)_2C:CH\cdot O\cdot C_2H_5$ und Brom (BUTLEROW, *Z.* 1870, 525). — Ölig.

α.β-Dibromisobutyl-isobutyliden-amin $C_8H_{15}NBr_2 = (CH_3)_2CBr\cdot CHBr\cdot N:CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Eintragen von Brom bei 0° in eine Lösung von $(CH_3)_2C:CH\cdot N:CH\cdot CH(CH_3)_2$ in CS_2 (LIPP, *A.* 211, 352). — Äußerst hygroskopische Prismen. — Wird durch

Wasser in NH_4Br und α-Bromisobutyraldehyd (?) zerlegt. Läßt man die Verbindung monatelang im Exsiccator liegen und bringt man sie dann mit Wasser zusammen, so entstehen NH_4Br, Isobutyraldehyd und Parabromisobutyraldehyd.

Jod-isobutyraldehyd C_4H_7OI. *B.* Bei dreitägigem Stehen von 22 ccm Isobutyraldehyd mit 25 ccm Alkohol, 25 g Jod und 10 g HIO_3 (CHAUTARD, *A. ch.* [6] **16**, 160). — Heftig riechendes Öl. D^{10}: 2,29. Zersetzt sich bei 100°. — Mit Silberacetat entsteht Isobutylacetat. Läßt sich durch KCN in einen Cyanisobutyraldehyd (Kp: 92°), durch Rhodansilber in einen Rhodanisobutyraldehyd überführen.

1.1-Bis-äthylthio-2-methyl-propan, Isobutyraldehyd-diäthylmercaptal $C_8H_{18}S_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH(S\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Isobutyraldehyd, Mercaptan und $ZnCl_2$ (FROMM, *A.* **253**, 152). — Übelriechendes Öl. Kp: 200—210°. Leichter als Wasser.

1.1-Bis-äthylsulfon-2-methyl-propan, Isobutyliden-bis-äthylsulfon $C_8H_{18}O_4S_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH(SO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man oxydiert 1.1-Bisäthylthio-2-methyl-propan mit Permanganat und Schwefelsäure (FROMM, *A.* **253**, 152). — Nadeln (aus Alkohol). F: 94°. In heißem Wasser löslich.

5. Oxo-Verbindungen $C_5H_{10}O$.

1. ***Pentanal, α-Oxo-pentan, normaler Valeraldehyd, n-Valeraldehyd*** $C_5H_{10}O = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CHO$. *B.* Durch Destillation von n-valeriansaurem mit ameisensaurem Calcium (LIEBEN, ROSSI, *A.* **159**, 70). Durch Destillation von α-Oxycapronsäure (BLAISE, *C. r.* **138**, 698; *Bl.* [3] **31**, 490). — Kp: 102° (L., R.). Kp: 103,4°; spez. Gew.: 0,8185 bei 11,2° (ZANDER, *A.* **224**, 81). — Das Oxim schmilzt bei 52° (B.).

2. ***Pentanon-(2), β-Oxo-pentan, Propyl-acetyl, Buttersäure-methylketon, Äthyl-aceton, Methyl-propyl-keton*** $C_5H_{10}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$.

Vorkommen in technischen Produkten. Findet sich im rohen Holzgeist (VLADESCO, *Bl.* [3] **3**, 511). Im Acetonöl aus holzessigsaurem Kalk (BUISINE, *C. r.* **128**, 885).

Künstliche Bildungsweisen. Entsteht durch Oxydation von Methylpropylcarbinol (WURTZ, *A.* **148**, 133; SCHORLEMMER, *A.* **161**, 269; WAGNER, SAIZEW, *A.* **179**, 322). Aus Butyrylchlorid und $Zn(CH_3)_2$ (BUTLEROW, *Z.* **1865**, 614). Aus Butyramid und Methylmagnesiumjodid (BÉIS, *C. r.* **137**, 576). Durch Überleiten eines äquimolekularen Gemisches von Essigsäure und Buttersäure über Thorerde ThO_2 bei 400—430° (neben Aceton und Dipropylketon) (SENDERENS, *C. r.* **149**, 996). Bei der Destillation eines Gemenges von essigsaurem und buttersaurem Calcium (FRIEDEL, *A.* **108**, 124; GRIMM, *A.* **157**, 251), oder von buttersaurem Calcium für sich (FR., vgl. NEF, *A.* **310**, 334). Beim Erhitzen von Natriumacetat mit Buttersäureanhydrid auf ca. 200° (PERKIN, *Soc.* **49**, 326). Bei der Elektrolyse der wäßr. Lösung eines Gemisches von brenztraubensaurem und buttersaurem, sowie von lävulinsaurem und essigsaurem Kalium (HOFER, *B.* **33**, 654, 656). Beim Erhitzen von α-Propylacrylsäure mit konz. Schwefelsäure (neben α.γ-Dimethylbutyrolacton) (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] **33**, 819). Durch Erhitzen von Propylpropiolsäure mit wäßr. Kalilauge (MOUREU, DELANGE, *Bl.* [3] **29**, 673). Durch Spaltung von Äthylacetessigsäureäthylester mit Kalilauge (FRANKLAND, DUPPA, *A.* **138**, 216; MICHAEL, WOLGAST, *B.* **42**, 3177). Beim Erwärmen von Äthylacetylaceton mit Kalilauge (COMBES, *A. ch.* [6] **12**, 248). Aus Furylalkohol durch Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 190° (PADOA, PONTI, *R. A. L.* [5] **15** II, 611; *G.* **37** II, 110).

Physikalische Eigenschaften. Kp: 102° (korr.); D_{15}^{15}: 0,81236; D_{25}^{25}: 0,80435 (PERKIN, *Soc.* **45**, 479). Kp_{763}: 102,4°; D_4^7: 0,8264 (CHANCEL, *C. r.* **99**, 1055). Kp: 101,7°; D^0: 0,82585; $D^{101,7}$: 0,72568 (THORPE, JONES, *Soc.* **63**, 290). In Wasser sehr wenig löslich. Molekulare Siedepunktserhöhung: 30,3 (BECKMANN, FUCHS, GERNHARDT, *Ph. Ch.* **18**, 512). Dissoziierende Wirkung auf Elektrolyte: DUTOIT, ASTON, *C. r.* **125**, 240. Absorptionsspektrum: STEWART, BALY, *Soc.* **89**, 492. Oberflächenspannung: RENARD, GUYE, *C.* **1907** I, 1478. Viscosität: GARTENMEISTER, *Ph. Ch.* **6**, 530; THORPE, RODGER, *Transact. Royal Soc. A* **185**, 506). Molekulare Verbrennungswärme von flüssigem Methylpropylketon bei konstantem Volumen: 739,5 Cal., bei konstantem Druck: 740,6 Cal. (SUBOW, *C.* **1899** I, 586); molekulare Verbrennungswärme des Dampfes bei konstantem Druck: 754,19 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 343). Ausdehnung: CHANCEL, *C. r.* **99**, 1055; THORPE, JONES, *Soc.* **63**, 284. Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **5**, 1113. Dielektrizitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 308.

Chemisches Verhalten. Methylpropylketon liefert bei der Einw. von Wasserstoffsuperoxyd in schwefelsaurer Lösung Methylpropylketonsuperoxyd $(C_5H_{10}O_2)_2$ und Pentanol-(4)-on-(2)

$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ (PASTUREAU, *Bl.* [4] 5, 228). Über die Oxydation mittels CrO_3, $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$, $KMnO_4$ usw. vgl.: HERCZ, *A.* 186, 259; WAGNER, *J. pr.* [2] 44, 265, 306 Anm. Einw. von Isoamylnitrit und Salzsäure in Alkohol: KISSEL, *C.* 1900 II, 723. Beim Erwärmen von Methylpropylketon mit Salpetersäure (D: 1,38) entstehen Acetylpropionyl und 1.1-Dinitropropan (CHANCEL, *C. r.* 86, 1408; 99, 1056; FILETI, PONZIO, *J. pr.* [2] 51, 504; *G.* 25 I, 239). Beim Leiten über reduziertes Nickel in Gegenwart von Wasserstoff bei 130—150° wird glatt Methylpropylcarbinol gebildet (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* 137, 302). Natrium in Gegenwart von Wasser reduziert zu dem Pinakon $(C_3H_7)(CH_3)C(OH)\cdot C(OH)(CH_3)(C_3H_7)$ und Methylpropylcarbinol (FRIEDEL, *J.* 1869, 513). Einw. von Natrium auf Methylpropylketon in Äther: FREER, LACHMANN, *Am.* 19, 879; vgl. indessen TAYLOR, *Soc.* 89, 1258. PCl_5 erzeugt 2.2-Dichlorpentan, PCl_3Br_2 2.2-Dibrompentan (BRUYLANTS, *B.* 8, 411, 413). Methylpropylketon addiert Natriumdisulfit (GRIMM, *A.* 157, 253); Geschwindigkeit der Bildung des Additionsproduktes: STEWART, *Soc.* 87, 186. Beim tagelangen Erhitzen mit unterphosphoriger Säure entsteht $(CH_3)(C_3H_7)C(OH)\cdot PO_2H_2$ (MARIE, *C. r.* 136, 509; *A. ch.* [8] 3, 394). Durch Einw. von alkoh. Ammoniak entsteht eine dem Diacetonamin analoge Base $C_{10}H_{21}ON$ (s. Syst. No. 358) (W. TRAUBE, *B.* 42, 3303). Durch Hydroxylamin entsteht das Oxim (s. u.) (BECKMANN, *B.* 20, 2581); Geschwindigkeit der Oximierung: ST., *Soc.* 87, 410; ST., BALY, *Soc.* 89, 491. Reaktion mit β-Benzylhydroxylamin: SCHEIBER, *A.* 362, 59. Hydrazin erzeugt Methylpropylketazin (CURTIUS, THUN, *J. pr.* [2] 44, 165). Methylpropylketon reagiert mit Chloressigsäureäthylester in Gegenwart von Natriumamid unter Bildung von Methylpropylglycidsäureäthylester $(C_3H_7)(CH_3)C\!\overset{}{-}\!CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (mit O-Brücke zwischen C und CH: $\diagdown O \diagup$) (CLAISEN, *B.* 38, 708). Liefert mit Natriumcyanessigester bei heftig verlaufender Kondensation 4-Imino-1-cyan-2.6-dimethyl-5-äthyl-2-propyl-cyclohexen-(5)-carbonsäure-(1); bei gemäßigter Kondensation entsteht ein Produkt, das bei der Destillation unter vermindertem Druck in β-Methyl-β-propyl-acrylsäurenitril übergeht (GARDNER JUN., HAWORTH, *Soc.* 95, 1962). Kondensiert sich mit Benzaldehyd in alkal. Lösung zu Propyl-styryl-keton, in Gegenwart von Chlorwasserstoffgas dagegen zu Methyl-[α-benzalpropyl]-keton (HARRIES, BROMBERGER, *B.* 35, 3088); über Kondensation mit Benzaldehyd vgl. auch VORLÄNDER, *B.* 30, 2267.

Dimolekulares Methylpropylketonsuperoxyd $(C_5H_{10}O_2)_2$. *B.* Aus Methylpropylketon und Wasserstoffsuperoxyd in schwefelsaurer Lösung, neben Pentanol-(4)-on-(2) $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ (PASTUREAU, *Bl.* [4] 5, 228). — Flüssig. D: 1,006. — Liefert bei der Einw. von Brom ein krystallinisches Produkt, welches vorwiegend aus $CBr_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_3$ besteht (PASTUREAU, *Bl.* [4] 5, 226).

Methylpropylketonschweflige Säure $C_5H_{12}O_4S = C_3H_7\cdot C(CH_3)(OH)\cdot O\cdot SO_2H$. — Methylpropylketon-natriumdisulfit $NaC_5H_{11}O_4S + {}^1/_2H_2O$. Krystallinisch. Luftbeständig. Wird durch siedendes Wasser zersetzt (GRIMM, *A.* 157, 253).

Pentanoxim-(2), Methylpropylketon-oxim, Methylpropylketoxim $C_5H_{11}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. Angenehm riechendes Öl (BECKMANN, *B.* 20, 2581). $Kp_{744,5}$: 167—168° (BOLLE, GUYE, *C.* 1905 I, 868); Kp_{756}: 165° (BORN, *B.* 29, 94); Kp_{748}: 168° (korr.) (KURSSANOW, *C.* 1898 II, 473); Kp_{763}: 167° (TRAPESONZJANZ, *B.* 26, 1433). D^{18}: 0,9088 (DUTOIT, FATH, *C.* 1904 I, 256); D_0^0: 0,90711 (KURSSANOW); $D_{4;\,vac.}^{20}$: 0,9095 (TRAPESONZJANZ). Dichte bei verschiedenen Temperaturen: BOLLE, GUYE. n_α^{20}: 1,4426; n_D^{20}: 1,4450; n_γ^{20}: 1,4520 (TRAP.; vgl. BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 216); n_D: 1,44662 (DUT., FATH.). Oberflächenspannung: DUT., FATH.; RENARD, GUYE, *C.* 1907 I, 1478. Viscosität: DUT., FATH. — Methylpropylketoxim liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 180—200° oder in Gegenwart von Kupfer bei 250° 2-Aminopentan und das entsprechende sekundäre Amin $[CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)]_2NH$ (MAILHE, *C. r.* 141, 114; *Bl.* [3] 33, 965; SABATIER, M., *A. ch.* [8] 16, 105). Wird eine Lösung von 2 g Methylpropylketoxim in 10 g Eisessig und 2 g Essigsäureanhydrid mit Chlorwasserstoff gesättigt und dann auf 100° erhitzt, so entsteht Propylamin: $CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_3H_7 \rightarrow CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_3H_7 \rightarrow CH_3\cdot CO_2H + C_3H_7\cdot NH_2$ (BECKMANN, *B.* 20, 2582). Beim Behandeln mit PCl_5 in Äther entsteht hauptsächlich Propylacetamid und wenig Methylbutyramid (HANTZSCH, *B.* 24, 4021).

Methylpropyl-ketazin, Bis-methylpropyl-azimethylen $C_{10}H_{20}N_2 = (CH_3)(C_3H_7)C:N\cdot N:C(CH_3)(C_3H_7)$. *B.* Aus Methylpropylketon und Hydrazin (bei 100°) (CURTIUS, THUN, *J. pr.* [2] 44, 165). Bei der Destillation von Methylpropylketon-semicarbazon (SCHOLTZ, *B.* 29, 612). — Flüssig. Kp: 195—200°; Kp_{12}: 95°; spez. Gew.: 0,8330 bei 24° (C., TH.).

Oxymethobutyl-unterphosphorige Säure, Oxymethobutylphosphinige Säure $C_5H_{13}O_3P = (CH_3)(C_3H_7)C(OH)\cdot PO_2H_2$. *B.* Durch tagelanges Erhitzen von unterphosphoriger Säure mit überschüssigem Methylpropylketon (MARIE, *C. r.* 136, 509; *A. ch.* [8] 3, 394). — Farbloser Sirup. — $Pb(C_5H_{12}O_3P)_2$. Krystallinisch. Löslich in Alkohol.

Oxymethobutylphosphinsäure $C_5H_{13}O_4P = (CH_3)(C_3H_7)C(OH)\cdot PO(OH)_2$. *B.* Durch Oxydation von $(CH_3)(C_3H_7)C(OH)\cdot PO_2H_2$ (s. o.) mit Brom (M., *C. r.* 136, 509; *A. ch.* [8] 3,

395). — Farblose Krystallmasse aus Aceton. F: 139—140°. Löslich in den organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Äther.

3-Chlor-pentanon-(2), γ-Chlor-β-oxo-pentan, Methyl-α-chlorpropyl-keton $C_5H_9OCl = CH_3\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Chlor-äthyl-acetessigester $CH_3\cdot CO\cdot CCl(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ mit verdünnter Salzsäure auf 180° (CONRAD, *A.* 186, 241). Beim Einleiten von Chlor in stark abgekühltes Methylpropylketon (VLADESCO, *Bl.* [3] 6, 832; KORSCHUN, *Bl.* [4] 3, 595). — Kp: ca. 130° (C.; V.); Kp_{35}: 63° (K.). — NH_3 liefert symm. Dimethyldiäthylpyrazin $C_{10}H_{16}N_2$ (V.). Beim Erhitzen mit der äquimolekularen Menge β-Amino-crotonsäureester (Syst. No. 280) in Gegenwart von überschüssiger konz. Ammoniakflüssigkeit entsteht 2.5-Dimethyl-4-äthyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-ester (KORSCHUN, *Bl.* [4] 3, 594).

4-Chlor-pentanon-(2), δ-Chlor-β-oxo-pentan, Methyl-β-chlorpropyl-keton $C_5H_9OCl = CH_3\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man sättigt unter zeitweiligem Kühlen ein Gemisch aus Acetylchlorid und wenig $ZnCl_2$ mit Propylen und gießt dann in Eiswasser (KONDAKOW, Ж. 26, 15). — Öl. Kp: 159—160°.

3.3-Dichlor-pentanon-(2), Methyl-α.α-dichlorpropyl-keton $C_5H_8OCl_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CCl_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben α.α-Dichlorbutyraldehyd aus Methyläthylacetylen und 3%iger HClO-Lösung (FAWORSKI, *J. pr.* [2] 51, 534). — Flüssig. Kp_{756}: 138°; Kp_{55}: 55° bis 58°. D^0: 1,19519; $D^{22,5}$: 1,17112. — Wird von Zink und Salzsäure zu Methylpropylketon reduziert. Wird von PCl_5 nicht angegriffen. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Hydroxylamin erzeugt Methyläthylglyoxim. Beim Erwärmen mit K_2CO_3-Lösung entstehen Durochinon, Angelicasäure und α-Äthylacrylsäure (Umlagerung) (FAW.; vgl. hierzu SSEMENOW, *C.* 1899 I, 783).

3.3.4-Trichlor-pentanon-(2), Methyl-α.α.β-trichlorpropyl-keton $C_5H_7OCl_3 = CH_3\cdot CHCl\cdot CCl_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln des entsprechenden Alkohols mit Chromsäuregemisch (GARZAROLLI-THURNLACKH, *A.* 223, 152). — Bleibt im Kältegemisch flüssig. Kp: 191—193° bei 743,8 mm. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. — Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Liefert beim Erhitzen mit Chromsäuregemisch auf 150—160° CO_2, HCl und Essigsäure.

4-Brom-pentanon-(2), Methyl-β-brompropyl-keton $C_5H_9OBr = CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylallylketon oder Methylpropenylketon und konz. Bromwasserstoffsäure (BLAISE, *Bl.* [3] 33, 43). — Kp_{20}: 62° — Mit heißer $KHCO_3$-Lösung entsteht Methylpropenylketon.

5-Brom-pentanon-(2), γ-Aceto-propylbromid, Methyl-γ-brompropyl-keton $C_5H_9OBr = CH_2Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei ½-stündigem Stehen von (1 Tl.) γ-Acetopropylalkohol $CH_2(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ mit (4—5 Tln.) Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) (LIPP, *B.* 22, 1206; COLMAN, PERKIN, *Soc.* 55, 357). Aus Acetyltrimethylen $CH_3\cdot CO\cdot CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}$ und rauchender Bromwasserstoffsäure (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* 59, 876). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 188—190°; Kp: 105—106° (korr.) bei 60 mm (L.), 120° bei 90 mm (M., P.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Äther (L.). — Liefert beim Kochen mit Wasser γ-Acetopropylalkohol (L.). Mit festem Ätzkali entsteht Acetyltrimethylen (L.; vgl. M., P., *Soc.* 59, 860). Wird von alkoholischem Ammoniak in α-Methylpyrrolin, von Methylamin in N-α-Dimethylpyrrolin umgewandelt (HIELSCHER, *B.* 31, 277). Gibt mit Anilin das bromwasserstoffsaure Salz des N-Phenyl-α-methylpyrrolins, das bei der Einw. von Alkalien in Methyl-γ-anilinopropyl-keton übergeht (MARKWALDER, *J. pr.* [2] 75, 341).

1.1.1.4-Tetrabrom-pentanon-(2), Tribrommethyl-β-brompropyl-keton $C_5H_6OBr_4 = CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CO\cdot CBr_3$. *B.* Durch Einw. von Brom auf dimol. Methylpropylketonsuperoxyd (S. 677), neben anderen Produkten (PASTUREAU, *Bl.* [4] 5, 227). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 57°. — Geht unter dem Einfluß von wäßriger Pottaschelösung in das Lacton $CH_3\cdot \overline{CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot O}$, beim Erhitzen mit Bleiglätte unter Druck in das Bleisalz der Säure $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot OH$ über.

5-Jod-pentanon-(2), Methyl-γ-jodpropyl-keton $C_5H_9OI = CH_2I\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus γ-Acetopropylalkohol $CH_2(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ und rauchender Jodwasserstoffsäure (VERLEY, *Bl.* [3] 17, 192). — Flüssig. Kp_{25}: 109—110°. D^0: 1,391.

3-Nitroso-3-nitro-pentanon-(2), γ-Nitroso-γ-nitro-β-oxo-pentan, Methyl-[α-nitroso-α-nitro-propyl]-keton, Keto-symm.-amyl-pseudonitrol $C_5H_8O_4N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(NO)(NO_2)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-isonitrosopropyl-keton $CH_3\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot CH_3$ in Äther durch N_2O_4 bei —18° (PONZIO, *J. pr.* [2] 59, 493). — Weiße Prismen mit bläulichem Schimmer. Schmilzt bei 64° zu einer blauen Flüssigkeit. Zersetzt sich bei 65°. In Wasser und Ligroin unlöslich, in Alkohol und Äther schwer löslich, in Chloroform löslich

mit blauer Farbe. — Zerfällt in einigen Tagen; zersetzt sich beim Erhitzen zu Acetylpropionyl und Acetyldinitropropan (in Form seiner Spaltungsprodukte nachgewiesen). Dieselben Produkte entstehen durch Einw. von N_2O_4. Kalilauge von 10% spaltet zu Essigsäure und Propylnitrolsäure (s. bei Derivaten der Propionsäure, Syst. No. 162).

2.2-Bis-[äthylsulfon]-pentan, Bis-[äthylsulfon]-methyl-propyl-methan $C_9H_{20}O_4S_2$ = $(CH_3)(C_3H_7)C(SO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man kondensiert Methylpropylketon mit Äthylmercaptan durch Chlorwasserstoff und oxydiert das Reaktionsprodukt mit $KMnO_4$ in Gegenwart von etwas H_2SO_4 (BAUMANN, *B.* **19**, 2809). — Nadeln und Blättchen. F: 86°.

3. ***Pentanon-(3), γ-Oxo-pentan, symm. Dimethyl-aceton, Diäthylketon, Propion*** $C_5H_{10}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von Diäthylcarbinol mit Chromsäuregemisch (WAGNER, SAIZEW, *A.* **179**, 322). Durch Erhitzen der Verbindung $Zn(C_2H_5)_2 + NaC_2H_5$ (Syst. No. 438) mit Kohlenoxyd (WANKLYN, *A.* **140**, 211). Aus propionsaurem Natrium und Äthylmagnesiumbromid (SALKIND, BEBURISCHWILI, *B.* **42**, 4502). Aus Propionsäureamid und Äthylmagnesiumbromid (BÉIS, *C. r.* **137**, 576). Aus Propionylchlorid und Zinkdiäthyl (FREUND, *A.* **118**, 9). Durch Destillation von propionsaurem Barium (MORLEY, *A.* **78**, 187). Durch Leiten von Propionsäure über erhitztes Calciumcarbid (HAEHN, *B.* **39**, 1703; *Ar.* **244**, 237). Durch Leiten von Propionsäure über Zinkstaub bei 280—290° (infolge Zers. von zunächst gebildetem Zinksalz), über fein verteiltes Cadmium bei 270—280°, über gefälltes und bei 300° getrocknetes ZnO bei 400°, über CdO bei 370° (MAILHE, *Ch. Z.* **33**, 242, 253; *Bl.* [4] 5, 619, 621; vgl. SENDERENS, *C. r.* **149**, 214; *Bl.* [4] 5, 910, 914), über wasserfreies ThO_2 bei 280—420°, sowie über erhitztes UO_2, U_3O_8 oder Al_2O_3 (SENDERENS, *C. r.* **146**, 1212; **148**, 929; **149**, 213; *Bl.* [4] 3, 824; 5, 483, 916). Beim Erhitzen von propionsaurem Natrium mit Propionsäureanhydrid auf 190° (PERKIN, *Soc.* **49**, 323). Durch Behandeln von Propionylchlorid mit $FeCl_3$, bis 1 Mol.-Gew HCl auf 2 Mol.-Gew. Propionylchlorid entwichen ist, und Zerlegen des Produktes durch Wasser (HAMONET, *Bl.* [2] **50**, 356). Durch gelindes Erwärmen von Diäthylglykolsäure $(C_2H_5)_2C(OH)\cdot CO_2H$ mit Chromsäuregemisch (CHAPMAN, SMITH, *J.* **1867**, 452) oder durch Erhitzen derselben mit konz. Salzsäure auf 150° (GEUTHER, WACKENRODER, *Z.* **1867**, 709). Beim Kochen von Brom-diäthyl-acetamid $(C_2H_5)_2CBr\cdot CO\cdot NH_2$ mit wäßr. oder alkoh. Alkalien (MANNICH, ZERNIK, *Ar.* **246**, 178; MOSSLER, *M.* **29**, 76). Beim Kochen von Dimethylacetondicarbonsäurediäthylester $CO[CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$ mit verd. Schwefelsäure (DÜNSCHMANN, PECHMANN, *A.* **261**, 183). Durch Spaltung des Diäthylphthalids mit NaOH (GUCCI, *R. A. L.* [5] **6** I, 296).

Kp_{760}: 102,7° (CHANCEL, *C. r.* **99**, 1055), 101,08° (LUGININ, *A. ch.* [7] **13**, 331); Kp_{749}: 101—101,5° (BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 128). D_4^0: 0,8335 (CHANCEL); $D_{4\,(vac)}^{19,1}$: 0,8178 (EIJKMAN, *R.* **12**, 172); $D_4^{19,1}$: 0,8159 (BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 140). Gegenseitige Löslichkeit von Diäthylketon und Wasser: ROTHMUND, *Ph. Ch.* **26**, 459. n_α: 1,39273; n_β: 1,39978 (EIJKMAN); n_α: 1,39063; n_D: 1,39265; n_γ: 1,40164 (BRÜHL). Viscosität: GARTENMEISTER, *Ph. Ch.* **6**, 530; THORPE, RODGER, *Transact. Royal Soc.* A **185**, 504. Verdampfungswärme: LUGININ, *Bl.* [3] **15**, 47; *A. ch.* [7] **13**, 351. Molekulare Verbrennungswärme von flüssigem Diäthylketon bei konstantem Volumen: 740,5 Cal., bei konstantem Druck: 741,6 Cal. (SUBOW, *C.* **1899** I, 586), 736,934 Cal. (LUGININ, *C. r.* **98**, 94; vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal.-chem. Tabellen. 4. Aufl. [Berlin 1912], S. 919); molekulare Verbrennungswärme von gasförmigem Diäthylketon bei konstantem Druck: 753,3 Cal. (SUBOW). Spezifische Wärme: LUGININ, *A. ch.* [7] **13**, 317. Ausdehnung: CHANCEL; THORPE, JONES, *Soc.* **63**, 285. Magnetische Drehung: SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* **11**, 785. Dielektrizitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 308. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 327.

Bildet bei der Einw. von Wasserstoffsuperoxyd in schwefelsaurer Lösung Diäthylketonsuperoxyd $(C_5H_{10}O_2)_2$ und Pentanol-(2)-on-(3) $CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ (PASTUREAU, *Bl.* [4] 5, 228). Einw. von „CAROs Reagens": BAEYER, VILLIGER, *B.* **33**, 125, 2483. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Propionsäure und Essigsäure (WANKLYN, *A.* **140**, 215; POPOW, *A.* **161**, 287; WAGNER, SAIZEW, *A.* **179**, 323). Liefert mit Salpetersäure Acetylpropionyl und 1.1-Dinitroäthan (CHANCEL, *C. r.* **86**, 1408; **99**, 1056; FILETI, PONZIO, *J. pr.* [2] **55**, 192). Beim Leiten über reduziertes Nickel in Gegenwart von Wasserstoff bei 130—140° wird glatt Diäthylcarbinol gebildet (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **137**, 302). Natrium (in Gegenwart von Pottasche-Lösung) erzeugt das Pinakon $(C_2H_5)_2C(OH)\cdot C(OH)(C_2H_5)_2$ und Diäthylcarbinol (SCHRAMM, *B.* **16**, 1584). Verbindet sich schwer mit Natriumdisulfit (POPOW; WAGNER, SAIZEW; SCHRAMM; CHANCEL, *C. r.* **99**, 1055). Liefert beim Kochen mit unterphosphoriger Säure $(C_2H_5)_2C(OH)\cdot PO_2H_2$ (MARIE, *C. r.* **137**, 124; *A. ch.* [8] **3**, 396). Zur Einw. von alkoh. Ammoniak vgl.: THOMAE, *Ar.* **243**, 393; TRAUBE, *B.* **42**, 3304. Beim Erhitzen mit dem doppelten Gewicht Ammoniumformiat bei Gegenwart freier Essigsäure entsteht 3-Aminopentan $(C_2H_5)_2CH\cdot NH_2$ (WALLACH, *A.* **343**, 59). Diäthylketon liefert mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unter Druck bei 205—215° den

Essigester der Enolform $C_2H_5\cdot C(O\cdot OC\cdot CH_3):CH\cdot CH_3$ (s. Syst. No. 159) (HANCU, *B.* **42**, 1054; **43**, 1193; vgl. OSTROGOVICH, *B.* **42**, 3186; *C.* **1910** I, 729. Gibt mit Chloressigsäureäthylester und Natriumamid den Diäthylglycidsäureäthylester $(C_2H_5)_2C\underset{O}{—}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (CLAISEN, *B.* **38**, 708). Beim Erhitzen mit Natriumcyanessigester in absol. Alkohol entsteht α-Cyan-β.β-diäthyl-acrylsäure (GARDNER JUN., HAWORTH, *Soc.* **95**, 1965). Liefert mit Schwefelkohlenstoff und Ätzalkali 2.6-Disulfhydryl-3.5-dimethyl-4-keto-penthiophen (Syst. No. 2490) (APITZSCH, *B.* **38**, 2892). Kondensiert sich mit 2 Mol. Benzaldehyd in Gegenwart von alkoh. Kalilauge unter Bildung von β.β'-Dimethyl-α.α'-diphenyl-tetrahydro-γ-pyron und von 1.3-Dimethyl-4.5-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(2) (VORLÄNDER, HOBOHM, *B.* **29**, 1352; V., *B.* **30**, 2264; JAPP, MAITLAND, *Soc.* **85**, 1483).

Dimolekulares Diäthylketonsuperoxyd $(C_5H_{10}O_2)_2$. *B.* Aus Diäthylketon und Wasserstoffsuperoxyd in schwefelsaurer Lösung, neben Pentanol-(2)-on-(3) $CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ (PASTUREAU, *Bl.* [4] **5**, 228). — Flüssig. D: 1,038. Unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Einw. von Brom ein flüssiges Produkt, aus dem $CH_2Br\cdot CHBr\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$ isoliert werden kann (PASTUREAU, *Bl.* [4] **5**, 226).

Diäthylketon-diäthylacetal, γ.γ-Diäthoxy-pentan $C_9H_{20}O_2 = (C_2H_5)_2C(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylketon, Acetiminoäthyläther-Hydrochlorid und Alkohol (REITTER, HESS, *B.* **40**, 3023; HESS, D.R.P. 197804; *C.* **1908** I, 1863). — Flüssigkeit von pfefferminzartigem Geruch. Kp: 154°; Kp_{44}: 71°; Kp_{13}: 49°.

Pentandisulfinsäure-(3.3) (?) $C_5H_{12}O_4S_2 = (C_2H_5)_2C(SO_2H)_2$ (?). *B.* Bei der Einw. von Zinkdiäthyl auf eine ätherische Lösung von Trichlormethansulfonsäurechlorid (ILSE, *A.* **147**, 145). — Die freie Säure ist ein dicker, nicht flüchtiger Sirup. — $K_2C_5H_{10}O_4S_2 + 2H_2O$ (= $K_2A + 2H_2O$). Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — $BaA + 2H_2O$. Schuppen. Löslich in 6—8 Tln. kaltem und 3—4 Tln. kochendem Wasser, in absolutem Alkohol so gut wie unlöslich. Zersetzt sich im trocknen Zustande bei 100°. — $ZnA + 4H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser und kochendem Alkohol, sehr schwer in kaltem Alkohol. — PbA. Blättchen. Schwer löslich in Alkohol.

Diäthylketonschweflige Säure $C_5H_{12}O_4S = (C_2H_5)_2C(OH)O\cdot SO_2H$. — Diäthylketon-natriumdisulfit $NaC_5H_{11}O_4S$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Zersetzt sich langsam an der Luft (SCHRAMM, *B.* **16**, 1583).

Pentanoxim-(3), Diäthylketon-oxim, Diäthylketoxim $C_5H_{11}ON = (C_2H_5)_2C:N\cdot OH$. *B.* Aus Diäthylketon durch salzsaures Hydroxylamin und Ätznatron in Gegenwart von Alkohol (SCHOLL, *B.* **21**, 509). Bei der Oxydation von 3-Aminopentan mit Sulfomonopersäure in Gegenwart von MgO (BAMBERGER, SELIGMANN, *B.* **36**, 703). — Kp_{726}: 162—163° (SCHOLL); Kp_{751}: 168° (MOSSLER, *M.* **29**, 77); Kp_{763}: 165°; $D_{4\,vac}^{20}$: 0,9141; n_α^{20}: 1,4426; n_D^{20}: 1,4454; n_β^{20}: 1,4520 (TRAPESONZJANZ, *B.* **26**, 1433); $D_{4\,vac}^{24,1}$: 0,9083; $n_\alpha^{24,1}$: 1,44080; $n_D^{24,1}$: 1,44350; $n_\gamma^{24,1}$: 1,45550 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 216).

Diäthyl-ketazin, Bis-diäthyl-azimethylen $C_{10}H_{20}N_2 = (C_2H_5)_2C:N\cdot N:C(C_2H_5)_2$. *B.* Aus $(C_2H_5)_2CO$ und N_2H_4 (CURTIUS, THUN, *J. pr.* [2] **44**, 167). — Kp: 190—195°; Kp_{12}: 92°. Spez. Gew.: 0,836 bei 24°.

Oxyäthopropylunterphosphorige Säure, Oxyäthopropylphosphinige Säure $C_5H_{13}O_3P = (C_2H_5)_2C(OH)\cdot PO_2H_2$. *B.* Aus Diäthylketon und unterphosphoriger Säure beim Kochen am Rückflußkühler (MARIE, *C. r.* **137**, 124; *A. ch.* [8] **3**, 397). — Sirup. Löslich in den organischen Lösungsmitteln. — $Pb(C_5H_{12}O_3P)_2$. Krystalle.

Oxyäthopropylphosphinsäure $C_5H_{13}O_4P = (C_2H_5)_2C(OH)\cdot PO(OH)_2$. *B.* Durch Oxydation von $(C_2H_5)_2C(OH)\cdot PO_2H_2$ (s. o.) mit Brom oder $HgCl_2$ (M., *C. r.* **137**, 124; *A. ch.* [8] **3**, 397). — F: 108°. Löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Essigester, unlöslich in Benzol und Chloroform.

1-Chlor-pentanon-(3), α-Chlor-γ-oxo-pentan, Äthyl-β-chloräthyl-keton, β-Chlordiäthylketon $C_5H_9OCl = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Chlor-propionylchlorid und Zinkdiäthyl in Toluol (BLAISE, MAIRE, *C. r.* **142**, 216; *Bl.* [4] **3**, 268). — Kp_9: 57°; Kp_{20}: 68° (B., M., *C. r.* **142**, 216; *Bl.* [4] **3**, 270). — Liefert beim Erhitzen mit Diäthylanilin Äthylvinylketon (B., M., *C. r.* **142**, 216; *Bl.* [4] **3**, 270). Bei der Einw. von Natrium-Acetessigester entsteht $CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$; analog reagieren Natrium-Malonester und Natrium-Acetylaceton (B., M., *C. r.* **144**, 572; *Bl.* [4] **3**, 415, 421). Liefert mit Anilin in Gegenwart von Wasser Äthyl-β-anilinäthylketon $C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_2H_5$, bei Ausschluß von Wasser (in Gegenwart von absol. Alkohol) 4-Äthylchinolin (B., M., *C. r.* **144**, 93, 94; *Bl.* [4] **3**, 659, 662, 667). Reagiert mit Hydroxylamin, Hydrazinhydrat, Semicarbazid und Phenylhydrazin analog Methyl-β-chloräthyl-keton (S. 670) (M., *Bl.* [4] **3**, 272).

2-Chlor-pentanon-(3), β-Chlor-γ-oxo-pentan, Äthyl-α-chloräthyl-keton, α-Chlor-diäthylketon $C_5H_9OCl = CH_3 \cdot CHCl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in stark abgekühltes Diäthylketon (VLADESCO, *Bl.* [3] 6, 834). Beim Kochen von 4-Chlor-4-methyl-3-äthyl-isoxazolon-(5) (Syst. No. 4272) mit Salzsäure (HANRIOT, REYNAUD, *Bl.* [3] 21, 14). — Flüssig. Kp: 145° (V.), 135° (H., R.). — Liefert mit alkoholischem Ammoniak symm. Dimethyl-diäthyl-pyrazin $C_{12}H_{20}N_2$ (V.).

1-Brom-pentanon-(3), α-Brom-γ-oxo-pentan, Äthyl-β-bromäthyl-keton, β-Brom-diäthylketon $C_5H_9OBr = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Sättigen einer Benzollösung des Äthyl-vinyl-ketons mit Bromwasserstoff oder durch Eintragen von stark gekühltem Äthyl-vinyl-keton in überschüssige, bei 0° gesättigte wäßrige Bromwasserstoffsäure (MAIRE, *Bl.* [4] 3, 281). — Farblose, sich rasch dunkel färbende Flüssigkeit. Kp_{16}: 72°.

2-Brom-pentanon-(3), β-Brom-γ-oxo-pentan, Äthyl-α-bromäthyl-keton, α-Brom-diäthylketon $C_5H_9OBr = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Eintropfen von 37,5 g Brom in eine auf 80° erwärmte Mischung von 20 g Diäthylketon und 60 ccm Wasser (PAULY, *B.* 34, 1771). — Stechend riechende Flüssigkeit. Kp_{732}: 157—158°. D^{15}: 1,37. — Vereinigt sich nicht mit Disulfit.

1.2-Dibrom-pentanon-(3), Äthyl-α.β-dibromäthyl-keton, α.β-Dibrom-diäthylketon $C_5H_8OBr_2 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthyl-vinyl-keton und Brom in CS_2-Lösung unter starker Abkühlung (MAIRE, *Bl.* [4] 3, 281). — Sehr schwere Flüssigkeit von ziemlich stechendem Geruch. Kp_{15}: 97°.

2.4-Dibrom-pentanon-(3), Bis-α-bromäthyl-keton, α.α′-Dibrom-diäthylketon $C_5H_8OBr_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Durch Eintropfen von 75 g Brom in ein auf 80° erwärmtes Gemisch von 20 g Diäthylketon mit 60 ccm Wasser (PAULY, *B.* 34, 1771). — Sehr stechend riechendes Öl. Kp_{12}: 80—81°; Kp_{732}: 193—195°. D^{16}: 1,771. — Verbindet sich nicht mit Disulfit. Reduziert FEHLINGsche Lösung. Löst sich rasch in Barytwasser unter Bildung eines FEHLINGsche Lösung reduzierenden Stoffs (α.α′-Dioxy-diäthylketon ?).

1.2.4-Tribrom-pentanon-(3), α′-Bromäthyl-α.β-dibromäthyl-keton, α.β.α′-Tribrom-diäthylketon $C_5H_7OBr_3 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Brom auf Diäthylketonsuperoxyd $(C_5H_{10}O_2)_2$ (S. 680) (PASTUREAU, *Bl.* [4] 5, 226). — Kp_{100}: 142°. D: 2,003. — Geht bei der Einw. von wäßriger Pottaschelösung in $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ über.

2.2-Dinitro-pentanon-(3), α.α-Dinitro-α-propionyl-äthan, Äthyl-α.α-dinitro-äthyl-keton, α.α-Dinitro-diäthylketon $C_5H_8O_5N_2 = CH_3 \cdot C(NO_2)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Isonitrosodiäthylketon und N_2O_4 in Äther (PONZIO, *G.* 27 I, 273). — Blättchen aus Petroläther. F: 43—44°. Flüchtig bei gewöhnlicher Temperatur. Besitzt campherartigen Geruch. — Wird durch Wasser in Dinitroäthan und Propionsäure zersetzt.

3.3-Bis-[methylsulfon]-pentan, Bis-[methylsulfon]-diäthyl-methan $C_7H_{16}O_4S_2 = (C_2H_5)_2C(SO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Analog dem Sulfonal (S. 662) (BAUMANN, KAST, *H.* 14, 61). — Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). F: 132—133°. 1 Tl. löst sich bei 15° in 840 Tln. Wasser und in 20 Tln. siedendem Wasser. — Wirkt ganz wie Sulfonal.

3.3-Bis-[äthylsulfon]-pentan, Bis-[äthylsulfon]-diäthyl-methan, Tetronal $C_9H_{20}O_4S_2 = (C_2H_5)_2C(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Analog dem Sulfonal (S. 662) (B., K., *H.* 14, 64; vgl. D. R. P. 49366; *Frdl.* II, 523). — Tafeln und Blätter (aus Wasser) (B., K.). Scheidet sich aus äther. Lösung in faserig-strahligen, nahezu runden, an den Kanten beschnittenen Krystallgebilden ab (charakteristisch für Tetronal) (GABUTTI, *C.* 1907 II, 744; *G.* 37 II, 52). F: 85° (B., K.). 1 Tl. löst sich in 450 Tln. kaltem Wasser; leicht löslich in Alkohol (B., K.); löslich bei 15° in 18,5 Tln. absol. Alkohol und 9,83 Tln. Äther (G.). — Wirkt noch stärker hypnotisch als Sulfonal (B., K.). — Nachweis der Verfälschung mit Sulfonal oder Trional: GABUTTI.

3.3-Bis-[isopropylsulfon]-pentan, Bis-[isopropylsulfon]-diäthyl-methan $C_{11}H_{24}O_4S_2 = (C_2H_5)_2C(SO_2 \cdot C_3H_7)_2$. *B.* Man leitet in ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Diäthylketon und 2 Mol.-Gew. Isopropylmercaptan Chlorwasserstoff ein und oxydiert das erhaltene Produkt mit angesäuerter Kaliumpermanganatlösung (STUFFER, *B.* 23, 3227). — Blättchen (aus heißem Wasser). F: 97°. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, löslich in Äther, Chloroform und Benzol.

4. ***2-Methyl-butanal-(1), α-Oxo-β-methyl-butan, Methyl-äthyl-acetaldehyd*** $C_5H_{10}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$.

Entsprechend der Anwesenheit eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms sind von diesem Aldehyd zwei optisch aktive und eine inaktive Form möglich. Bekannt ist ein rechtsdrehender

Aldehyd, welcher nach seiner Herstellung aus „aktivem Amylalkohol" (S. 385) von 93% Gehalt an d-Methyläthylcarbincarbinol als ein Gemisch von viel d-Methyl-äthyl-acetaldehyd $(CH_3)(C_2H_5)CH\cdot CHO$ mit wenig Isopropylacetaldehyd $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHO$ anzusehen ist (s. u. sub a), und die inaktive Form des Methyläthylacetaldehyds (s. u. sub b).

a) ***Rechtsdrehendes 2-Methyl-butanal-(1), d-Methyl-äthyl-acetaldehyd, d-Valeraldehyd*** $C_5H_{10}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$ (nicht in reinem Zustande erhalten; vgl. vorstehende Bemerkung). *B.* Man erhitzt 100 g d-Amylalkohol bis zum beginnenden Sieden, läßt in die siedende Lösung vorsichtig eine Lösung von 57 g Natriumdichromat und 80 g konz. Schwefelsäure in 300 g Wasser eintropfen, setzt das Sieden etwa ½ Stunde fort, fängt das übergehende Destillat in konz. Natriumdisulfitlösung auf und reinigt den aus der Disulfitverbindung freigemachten Valeraldehyd durch wiederholte Destillation. Ausbeute ca. 15 g. — Kp_{760}: 90—92° (F. Ehrlich, *B.* 40, 2556). D^{20}: 0,8068. Das erhaltene Präparat zeigte $[\alpha]_D^{20}$: +21,91° (F. E.). Wird bei 150° vollständig racemisiert (Guye, *Bl.* [3] 25, 548). — Ist scharf getrocknet und unter vollständigem Luftabschluß aufbewahrt, lange Zeit haltbar, geht aber an der Luft sehr bald in die d-Valeriansäure über (F. E.). Läßt sich durch sukzessive Einw. von HCN und NH_3 und Verseifen des entstandenen Aminovaleronitrils in ein Gemisch von d-Isoleucin und d-Alloisoleucin überführen (F. E., *B.* 40, 2558).

b) ***Inaktives 2-Methyl-butanal-(1), dl-Methyl-äthyl-acetaldehyd*** $C_5H_{10}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Beim Behandeln von Tiglinsäurealdehyd C_5H_8O mit Essigsäure und Eisen (Herzig, *M.* 3, 123; Lieben, Zeisel, *M.* 7, 56). Durch Oxydation des sek.-Butylcarbinols mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure in wäßr. Lösung in Kohlensäureatmosphäre (Neustädter, *M.* 27, 884). Beim Erwärmen von α-Äthylallylalkohol mit 1%iger Schwefelsäure (Kondakow, Ж. 20, 154). Durch Erhitzen von Methyl-äthyl-äthoxymethyl-carbinol mit wasserfreier Oxalsäure (Sommelet, *A. ch.* [8] 9, 555; *Bl.* [4] 1, 406). Durch Umlagerung des Oxyds $(C_2H_5)(CH_3)\overline{C\cdot CH_2\cdot O}$ bei 200° in Gegenwart metallischer Katalysatoren (Fourneau, Tiffeneau, *C. r.* 140, 1596 Anm. 4; vgl. Ipatjew, Leontowitsch, *B.* 36, 2018). Durch CO_2-Abspaltung aus der Methyläthylglycidsäure $(CH_3)(C_2H_5)\overline{C - O - CH}\cdot CO_2H$ beim Kochen der wäßr. Lösung (N., *M.* 27, 891). — Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch. Kp: 90—92° (H.), 90—91° (S.), 91° (N.). Unlöslich in Wasser. — Wird durch trocknen Chlorwasserstoff zu Paramethyläthylacetaldehyd $C_{15}H_{30}O_3$

(Syst. No. 2952 … Kochen mit Wasser und Ag_2O methyläthyl-
essigsaures Silb … Methyläthylessigsäure und die Verbindung
$C_2H_5\cdot CH(CH_3)\cdot$ … (N.). Liefert bei der Einw. von Natrium
die Verbindun … $)(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$, die Verbindung $C_2H_5\cdot$
$CH(CH_3)\cdot CO\cdot O$ … $CH_3)\cdot C_2H_5$ und die Verbindung $C_2H_5\cdot$
$CH(CH_3)\cdot CO\cdot O$ … iert mit Formaldehyd in Gegenwart von
Pottasche unte … $)(CH_2OH)\cdot CHO$ (N., *A.* 351, 300).

Parameth … =

$(CH_3)(C_2H_5)CH$ … s. Syst. No. 2952.

2-Methyl-butan-oxim-(1), Oxim des Methyläthylacetaldehyds $C_5H_{11}ON = (CH_3)(C_2H_5)CH\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus äquivalenten Mengen des Aldehyds und Hydroxylaminhydrochlorids bei Gegenwart von Soda in wäßr. Lösung (Neustädter, *M.* 27, 928). — Flüssig. Kp_{749}: 149—151°. — Wird durch Essigsäureanhydrid in das Nitril der Methyläthylessigsäure übergeführt.

Methyläthylacetaldazin $C_{10}H_{20}N_2 = (CH_3)(C_2H_5)CH\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot CH(C_2H_5)(CH_3)$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von Methyläthylacetaldehyd, Hydrazinsulfat und Soda in Gegenwart von wenig Wasser (Neustädter, *M.* 27, 929). — Flüssig. Kp: 200—202°.

5. ***2-Methyl-butanon-(3), γ-Oxo-β-methyl-butan, asymm. Dimethyl-aceton, Isobuttersäuremethylketon, Methyl-isopropyl-keton*** $C_5H_{10}O = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *V.* Im Acetonöl aus holzessigsaurem Kalk (Buisine, *C. r.* 128, 885; vgl. Fittig, *A.* 110, 19). — *B.* Aus Isopropylacetylen $(CH_3)_2CH\cdot C\colon CH$ beim Schütteln mit Schwefelsäure (D: 1,64) (Flavitzki, Krylow, Ж. 10, 347) oder beim Erhitzen mit 10%igen Lösungen von $CdCl_2$ oder $ZnCl_2$ auf 150° (Kutscherow, *B.* 42, 2761). Beim Erhitzen von Methyl-isopropenyl-carbinol $CH_2:C(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ mit überschüssiger Schwefelsäure (von 1%) auf 100° (Kondakow, Ж. 17, 300). Beim Erhitzen von Trimethyl-äthylenglykol $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot OH$ mit verdünnter Salzsäure auf 100° und Behandeln des Produktes mit Kali (Bauer, *A.* 115, 91; vgl. *J.* 1861, 661; Eltekow, Ж. 14, 358) oder aus Trimethyl-äthylenglykol und P_2O_5 (Fl., *B.* 10, 240). Bei der Einw. von Wasser auf das Trimethyläthylen-chlorhydrin

$(CH_3)_2C(OH)\cdot CHCl\cdot CH_3$ (S. 390) in zugeschmolzenen Röhren bei 140° oder beim Erhitzen ohne Wasser auf 155° (KRASSUSKI, *C.* **1902** II, 19). Beim Kochen von Trimethyläthylenbromid mit Wasser und Bleioxyd (ELTEKOW, Ж. **10**, 215) oder auch bloß mit Wasser (NIEDERIST, *A.* **196**, 360; NÄGELI, *B.* **16**, 2983; vgl. dazu KRASSUSKI, *C.* **1902** II, 1095). Entsteht neben Isovaleraldehyd bei 5—6-stdg. Erhitzen auf 135° von 1 Tl. Trimethyläthylenbromid mit 1 Tl. PbO und 10 Tln. Wasser (MICHAELENKO, Ж. **27**, 57; IPATJEW, Ж. **27**, 359). Beim Erhitzen von Isopropyläthylenchlorid oder Trimethyläthylenbromid mit Wasser (FROEBE, HOCHSTETTER, *M.* **23**, 1075). Durch Überleiten von Trimethyläthylenoxyd über auf 250—260° erhitztes Al_2O_3 (IPATJEW, LEONTOWITSCH, *B.* **36**, 2018). Bei der Einw. von H_2SO_4 auf 2.2-Dimethyl-propandiol-(1.3), neben Isovaleraldehyd und einem Oxyd $C_{10}H_{20}O_2$ (FISCHER, WINTER, *M.* **21**, 313). Aus Tertiärbutylcarbinol mit $Na_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4, neben anderen Produkten (SAMEC, *A.* **351**, 259). Durch Erhitzen des Isobutyrylacetessigesters mit verd. Chlorwasserstoffsäure im Rohr auf 140—150°, neben Essigsäure, Kohlensäure und Alkohol (BOUVEAULT, *C. r.* **131**, 47). Durch Einw. von verd. Alkalien auf Isobutyrylessigsäureäthylester neben Kohlensäure und Alkohol (BOUV.). Beim Kochen von Dimethylacetessigsäureäthylester mit Kalilauge (FRANKLAND, DUPPA, *A.* **138**, 332) oder verdünnter Schwefelsäure (SCHRYVER, *Soc.* **63**, 1336). Durch Kochen von Isopropylpropiolsäure mit wäßr. Kalilauge (MOUREU, DELANGE, *Bl.* [3] **29**, 674). Bei der Einw. von Zinn und Salzsäure auf die beim Kochen von Campher mit Salpetersäure entstehende Dinitrosäure $C_6H_{10}O_6N_2$ (Syst. No. 162) oder auf die aus letzterer durch Natriumamalgam entstehende Mononitrosäure $C_6H_{11}O_4N$ (KACHLER, *A.* **191**, 162). Durch Verseifen des Trimethylglycidsäureäthylesters $(CH_3)_2C\cdot O\cdot C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ zur freien Säure und Abspaltung von CO_2 aus derselben (DARZENS, *C. r.* **141**, 767). Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf α-Isopropylacrylsäure (BLAISE, LUTTRINGER, *C. r.* **140**, 149; *Bl.* [3] **33**, 822). Durch Destillation von essigsaurem mit isobuttersaurem Calcium (MÜNCH, *A.* **180**, 327). Durch Überleiten eines äquimolekularen Gemisches aus Essig- und Isobuttersäure über Thorerde ThO_2 bei 400—430°, neben Aceton und Diisopropylketon (SENDERENS, *C. r.* **149**, 996). Aus Isobutyrylchlorid und Zinkdimethyl (BÉHAL, *A. ch.* [6] **15**, 284). — *Darst.* aus Dimethylacetessigester: SCHRYVER, *Soc.* **63**, 1336.

Flüssigkeit von angenehmen, an Petersilie und an Aceton erinnernden Geruch (FRANKLAND, DUPPA, *A.* **138**, 333). Kp: 93,5° (FR., D., *A.* **138**, 333), 93—94° (KRASSUSKI, *C.* **1902** II, 19); Kp_{760}: 92,4° (LUGININ, *A. ch.* [7] **13**, 331); $Kp_{767,5}$: 95,5° (WISCHNEGRADSKY, *A.* **190**, 338). D_0^0: 0,822; D_0^0: 0,8045 (WI., *A.* **190**, 341); D_0^0: 0,8224; D_{20}^{20}: 0,8031 (KR., *C.* **1902** II, 19); D^{13}: 0,8099 (FR., D., *A.* **138**, 333); D^{15}: 0,815 (MÜNCH, *A.* **180**, 337). Absorptionsspektrum: STEWART, BALY, *Soc.* **89**, 492. Spezifische Wärme, Verdampfungswärme: LUGININ, *Bl.* [3] **15**, 47; *A. ch.* [7] **13**, 289. Verbrennungswärme: SUBOW, *C.* **1899** I, 586. — Verbindet sich mit Natriumdisulfit (vgl. FRANKLAND, DUPPA, *A.* **138**, 333; FITTIG, **110**, 20); Geschwindigkeit der Bildung des Disulfitadditionsproduktes: STEWART, *Soc.* **87**, 186. Geschwindigkeit der Bildung des Oxims: ST., *Soc.* **87**, 410; ST., B., *Soc.* **89**, 491. Kryoskopischer Nachweis der Reaktion mit β-Benzylhydroxylamin: SCHEIBER, *A.* **362**, 59. Liefert beim Überleiten über reduziertes Nickel in Gegenwart von Wasserstoff bei 130° bis 150° 2-Methyl-pentanol-(3) in glatter Reaktion (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **137**, 302). Die Einw. von Stickoxyd und alkoholischem Natriumäthylat ergibt ein Natriumsalz, das bei der Zersetzung mit Wasser Methylen-diisonitramin liefert (W. TRAUBE, *A.* **300**, **97**, 110).

Oxim des 2-Methyl-butanons-(3), Methylisopropylketoxim $C_5H_{11}ON = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Methylisopropylketon und Hydroxylamin (NÄGELI, *B.* **16**, 2984). Beim Erhitzen von Dimethylacetessigsäure-oxim $CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ über den Schmelzpunkt (WALLACH, *A.* **248**, 168). — Flüssig. F: 157—158°. — Beim Behandeln mit PCl_5 (und Äther) entsteht Isopropylacetamid (HANTZSCH, *B.* **24**, 4022).

Oxim des 2-Chlor-2-methyl-butanons-(3), Methyl-chlorisopropyl-ketoxim, Trimethyläthylenisonitrosochlorid $C_5H_{10}ONCl = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CCl(CH_3)_2$. *B.* Durch $^1/_2$-stündiges Erwärmen von Bis-trimethyläthylennitrosochlorid für sich auf genau 75° (J. SCHMIDT, *B.* **35**, 3734). — Weiße Prismen (aus Ligroin). F: 49—50°; wird bei 90° wieder teilweise fest und zersetzt sich gegen 130°. Zerfließt rasch an der Luft. Besitzt stechenden, zu Tränen reizenden Geruch. Leicht löslich in organischen Mitteln ohne Färbung. Löslich in Wasser mit stark saurer Reaktion, $AgNO_3$ fällt aus der Lösung Chlorsilber. — Wird durch Alkalien unter vorübergehender Blaufärbung verändert. Liefert beim Behandeln mit Natriummethylat Methyl-methoxyisopropyl-ketoxim. Wird beim Erhitzen mit rauchender Chlorwasserstoffsäure in Hydroxylamin und Methyl-oxyisopropyl-keton gespalten (J. SCH.). Wird von Chlor in 2.3-Dichlor-3-nitroso-2-methyl-butan übergeführt (J. SCHMIDT, LEIPPRAND, *B.* **37**, 543).

4.4.4-Trichlor-2-methyl-butanon-(3), Trichlormethyl-isopropyl-keton $C_5H_7OCl_3$ $= CCl_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation des entsprechenden Carbinols (S. 392) mit Chromsäuremischung (Jozitsch, *C.* 1897 I, 1014). — F: +5°. Kp_{765}: 164,5—165°. — Wird durch 30%ige Kalilauge in Isobuttersäure und Chloroform gespalten.

Oxim des 2-Brom-2-methyl-butanons-(3), Methyl-bromisopropyl-ketoxim, Trimethyläthylenisonitrosobromid $C_5H_{10}ONBr = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Durch vorsichtiges Schmelzen des Bis-trimethyläthylennitrosobromids und darauffolgendes, ca. 10 Minuten langes Erwärmen auf 48° (J. Schmidt, Leipprand, *B.* 37, 537). Durch $^1/_2$-stündiges Erwärmen des Bis-trimethyläthylennitrosobromids mit absol. Äther (J. S., L., *B.* 37, 539). — Weiße Prismen (aus Ligroin). F: 78—79°; zersetzt sich bei ca. 140°. Leicht löslich. Die Lösungen sind farblos. Beim Kochen mit rauchender Bromwasserstoffsäure entsteht Methyl-oxyisopropyl-keton. Wird von Chlor in 2.3-Dichlor-3-nitroso-2-methylbutan übergeführt.

Verbindung $(C_5H_9ON)_x$. [Polymerisiertes Nitrosotrimethyläthylen $((CH_3)_2C:C(NO)\cdot CH_3)_x$?] *B.* Beim Übergießen von Methyl-bromisopropyl-ketoxim mit n-Kalilauge (J. Schmidt, Leipprand, *B.* 37, 544). — Pulver, erweicht bei 140°, F: 145°; schwer löslich in kaltem Äther, Alkohol, Aceton, Eisessig, leichter in Chloroform, Benzol. Gibt nicht die Liebermannsche Nitrosoreaktion.

Methyläther des Methyl-bromisopropyl-ketoxims $C_6H_{12}ONBr = CH_3\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_3)\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Bei 12-stündigem Stehen des Oxims mit Diazomethan in äther. Lösung (J. Schmidt, Leipprand, *B.* 37, 540). — Angenehm riechendes Öl. Destilliert auch im Vakuum nicht unzersetzt.

Oxim des 1.2-Dibrom-2-methyl-butanons-(3), Dibromid des Methyl-isopropenyl-ketoxims $C_5H_9ONBr_2 = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CBr(CH_3)\cdot CH_2Br$ s. bei „α-Oxim des Methylbutenons" S. 733.

6. ***2-Methyl-butanal-(4), δ-Oxo-β-methyl-butan, Isopropylacetaldehyd, Isovaleraldehyd*** $C_5H_{10}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Einen mit Methyläthylacetaldehyd $(CH_3)(C_2H_5)CH\cdot CHO$ (S. 681) verunreinigten Isovaleraldehyd erhält man bei der Oxydation von gewöhnlichem Isoamylalkohol (vgl. Dumas, Stas, *A. ch.* [2] 73, 148). Durch Oxydation von einheitlichem (synthetischem) Isobutylcarbinol gewann Rainer (*M.* 25, 1038) einheitlichen Isopropylacetaldehyd. Isovaleraldehyd entsteht auch beim Durchleiten von Isoamylalkohol durch 660—680° heiße, eiserne oder mit Messingspänen gefüllte Messingröhren, neben Alkylenen (Ipatjew, *B.* 35, 1053). Beim Leiten von Isoamylalkohol über fein verteiltes Kupfer bei 240° bis 300° (Sabatier, Senderens, *C. r.* 136, 923). — Beim Leiten von Isovaleriansäure über Zinkstaub bei 250° (Mailhe, *Ch. Z.* 33, 243; *Bl.* [4] 5, 619). Bei der trocknen Destillation von isovaleriansaurem Calcium (Chancel, *A.* 60, 318; Ebersbach, *A.* 106, 262; Wurtz, *A.* 134, 302; Schmidt, *B.* 5, 600; Dilthey, *B.* 34, 2120). Durch Destillation von reinem isovaleriansaurem Calcium mit ameisensaurem Calcium stellten Cihlar (*M.* 25, 150) und Rainer (*M.* 25, 1036) reinen Isopropylacetaldehyd her. — Bei der Einw. von Schwefelsäure auf 2.2-Dimethyl-propandiol-(1.3), neben Methylisopropylketon und einem Oxyd $C_{10}H_{20}O_2$ (Fischer, Winter, *M.* 21, 316). — Beim Erwärmen der Lösung des Natriumsalzes des N-Chlorleucins, welche aus äquimolekularen Mengen inakt. Leucin und Natriumhypochlorit in Wasser in der Kälte entsteht (Langheld, *B.* 42, 393, 2369; D. R. P. 226226; *C.* 1910 II, 1104). Aus intermediär gebildetem Leucin entsteht wohl auch der Isovaleraldehyd bei der Oxydation von Gelatine mit säurehaltigem Wasserstoffsuperoxyd (Neuberg, Blumenthal, *B. Ph. P.* 2, 238), bei der alkoholischen Gärung von Getreide (Ordonneau, *C.* 1888, 160) und von Melassemaischen (F. Ehrlich, *B.* 40, 1046). — Isopropylacetaldehyd läßt sich herstellen aus Isobutylmagnesiumbromid und Ameisensäureäthylester (Gattermann, Maffezzoli, *B.* 36, 4153) oder Orthoameisensäureester (Bodroux, *Bl.* [3] 31, 587), ferner aus Isobutylmagnesiumchlorid und Formylpiperidin (Bouveault, *C. r.* 137, 989; *Bl.* [3] 31, 1326).

Darst. Man gießt in 1 kg auf 100° erhitzten Isoamylalkohol allmählich ein Gemisch aus 1100 g Kaliumdichromat, 900 g Schwefelsäure und 2250 g Wasser und fraktioniert das durch geschmolzenes Natriumacetat entwässerte ölige Destillat; durch Zusatz von 10% Essigsäureanhydrid kann der isolierte Aldehyd völlig getrocknet werden (Bouveault, Rousset, *Bl.* [3] 11, 301; vgl. auch van Marle, Tollens, *B.* 36, 1342). Man trägt während $^1/_2$ Stunde ein kaltes Gemisch aus 114 g Natriumdichromat, 148 g Schwefelsäure und 350 g Wasser in 200 g siedenden Isoamylalkohol ein und erhitzt noch $^1/_4$ Stunde lang (Kohn, *M.* 17, 127).

Physikalische Eigenschaften. Die im folgenden zusammengestellten Angaben beziehen sich auf wahrscheinlich nicht einheitliche Präparate von Isovaleraldehyd, sofern nicht das Gegenteil besonders bemerkt worden ist.

Flüssig. Riecht weniger erstickend als die niederen Homologen (Pierre, Puchot, *A.* 163, 288). $Kp_{758,2}$: 92,5° (Schröder, *B.* 4, 400); Kp_{760}: 92,5° (P., P., *A.* 163, 288). Für

reinen Isopropylacetaldehyd fand NEF (*A.* 318, 162 Anm.) den Siedepunkt 92°. Isovaleraldehyd bildet ein bei 82° siedendes Hydrat; beim Destillieren geht das Wasser mit dem Vorlauf über (NEF, *A.* 318, 162 Anm.). — D^0: 0,8209; $D^{93,4}$: 0,778; $D^{n,s}$: 0,7485 (P., P., *A.* 163, 288); $D^{12,5}$: 0,768 (SCHR., *B.* 4, 400). Für reinen Isopropylacetaldehyd ist D^{17}: 0,803 (NEF, *A.* 318, 162 Anm.). — n_D^{17}: 1,39488 (SEMMLER, *B.* 42, 2015). — Ionisierungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 54, 149. — Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* 66, 387. — Spezifische Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 678. — Molekulare Verbrennungswärme: 742,1 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [5] 23, 388). — Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* 45, 477. — Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] 5, 1113. — Elektrisches Leitvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 46, 134. Dielektrizitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 308.

Chemisches Verhalten. Beim Kochen mit Salpetersäure von 20% wird neben Dinitroisobutan bezw. Zersetzungsprodukten desselben Hydroxylamin gebildet (PONZIO, *J. pr.* [2] 53, 432). — Leitet man Isovaleraldehyd gemischt mit Wasserstoff bei 135° bis 165° über reduziertes Nickel, so entsteht Isoamylalkohol in glatter Reaktion (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* 137, 302). Partielle Reduktion zu Isoamylalkohol erfolgt beim Erhitzen von Isoamylalkohol mit komprimiertem Wasserstoff in Gegenwart von reduziertem Nickel auf 250° (IPATJEW, *B.* 40, 1279; *C.* 1907 II, 2035) oder in Gegenwart von Eisen auf 400° (IP. *B.* 40, 1274; *C.* 1907 II, 2035). — Leitet man Chlor durch in einem Kältegemisch befindlichen Isovaleraldehyd, so entsteht Monochlorisovaleraldehyd C_5H_9OCl (SCHRÖDER, *B.* 4, 402); wirkt das Chlor ohne äußere Abkühlung ein, so resultiert Dichlorisovaleraldehyd $C_5H_8OCl_2$ (KÜNDIG, *A.* 114, 1); wird endlich die Wirkung des Chlors durch Erwärmen auf 145° unterstützt, so bildet sich eine Verbindung $C_{10}H_{12}OCl_4$ (S. 686) (SCHRÖDER, *B.* 4, 402). PCl_5 erzeugt mit Isovaleraldehyd Isoamylidenchlorid $C_5H_{10}Cl_2$ (EBERSBACH, *A.* 106, 265). PCl_3Br_2 gibt Isoamylidenbromid $C_5H_{10}Br_2$ (BRUYLANTS, *B.* 8, 406). — Bei der Einw. von Schwefelwasserstoff auf wäßr. Lösungen von Isovaleraldehyd entsteht ein Thioisovaleraldehyd $C_5H_{10}S$ vom Schmelzpunkt 69° (SCHRÖDER, *B.* 4, 402). Beim Erhitzen von Isovaleraldehyd mit Schwefel auf 250° entsteht ein flüssiger Thioisovaleraldehyd $C_5H_{10}S$. sowie eine Verbindung $C_5H_8S_2$ (S. 688) (BARBAGLIA, *B.* 13, 1574; 17, 2654). Isovaleraldehyd liefert mit Natriumdisulfit das Additionsprodukt $C_5H_{10}O + NaHSO_3 + {}^1/_2H_2O$ (LIMPRICHT, *A.* 97, 370). — Beim Schütteln von Isovaleraldehyd mit konz. wäßr. Ammoniak entsteht Isovaleraldehydammoniak $C_5H_{13}ON + 7H_2O$ (STRECKER, *A.* 130, 218). Die Einw. von alkoh. Ammoniak bei 150° führt zu $\beta.\beta'$-Diisopropyl-α-isobutyl-pyridin $C_{15}H_{25}N$ (Syst. No. 3056) und einer Base $C_{18}H_{27}N$ (Kp_{25}: 170—175°) (TSCHITSCHIBABIN, *C.* 1906 I, 1439). — Als Produkte der Einw. von Alkalien auf gewöhnlichen [d. h. eine Beimengung von Methyläthylacetaldehyd $(CH_3)(C_2H_5)CH\cdot CHO$ enthaltenden] Isovaleraldehyd sind beobachtet worden: Isovaleraldol $C_{10}H_{20}O_2$ (Syst. No. 113), α-Isopropyl-β-isobutyl-acrolein $C_{10}H_{18}O$ (Syst. No. 90), ein Glykol $C_{10}H_{22}O_2$ (S. 495, No. 11) und dessen Monoisovaleriansäureester $C_{15}H_{30}O_3$ (vgl. darüber: KOHN, *M.* 17, 146; 18, 189; LEDERER, *M.* 22, 539; ROSINGER, *M.* 22, 545; *A.* 322, 131; NEF, *A.* 318, 160; *Am.* 30, 234 Anm.; MORGENSTERN, *M.* 24, 588); ältere Literatur über die Einw. von Alkalien auf gewöhnlichen Isovaleraldehyd: BORODIN, *B.* 5, 481; 6, 982; GÄSS, HELL, *B.* 8, 369; BRUYLANTS, *B.* 8, 414. Einw. von Ätzkalk auf gewöhnlichen Isovaleraldehyd: FITTIG, *A.* 117, 68; RIETH, BEILSTEIN, *A.* 126, 243; ALSBERG, *J.* 1864, 486. Reiner Isopropylacetaldehyd liefert bei der Einw. von alkoh. Kali nur α-Isopropyl-β-isobutyl-acrolein $C_{10}H_{18}O$ (CIHLAR, *M.* 25, 157), bei der Einw. gesättigter Pottaschelösung oder bei der Einw. von festem Kali bei Gegenwart von etwas Wasser Isovaleraldol $C_{10}H_{20}O_2$ und α-Isopropyl-β-isobutyl-acrolein $C_{10}H_{18}O$ (RAINER, *M.* 25, 1038). Bei der Einw. von Aluminiumisoamylat auf Isovaleraldehyd entstehen: Isovaleriansäureisoamylester (Hauptprodukt), Isoamylalkohol, Oxydecylsäureisoamylester, der Mono- und Diisovaleriansäureester des Glykols $C_{10}H_{22}O_2$ und andere Produkte (TISCHTSCHENKO, *C.* 1906 II, 1552). — Isovaleraldehyd läßt sich durch Erhitzen mit unterphosphoriger Säure und nachfolgende Oxydation mit Brom in Oxyisoamylphosphinsäure überführen (MARIE, *A. ch.* [8] 3, 407).

Bei der Einw. von Diazomethan auf Isovaleraldehyd entstehen Methylisobutylketon und ein gelbes Öl (Kp_{16}: 120—140°) (SCHLOTTERBECK, *B.* 40, 479). Isovaleraldehyd liefert beim Erwärmen mit Formaldehyd und Kalkmilch Trimethylol-isopropyl-methan $(CH_3)_2CH\cdot C(CH_2\cdot OH)_3$ (VAN MARLE, TOLLENS, *B.* 36, 1342); mit Formaldehyd und Pottasche in der Kälte erhielt LICHTENSTERN (*M.* 26, 499) $\alpha.\alpha$-Dimethylol-β-isopropyl-acetaldehyd $(CH_3)_2CH\cdot C(CH_2\cdot OH)_2\cdot CHO$. Kondensation von Isovaleraldehyd mit Acetaldehyd: WOGRINZ, *M.* 22, 1; 24, 245; EHRENFREUND, *M.* 26, 1003; mit Propionaldehyd: M. KOHN, *M.* 22, 21. Beim Erwärmen mit Acetylaceton und Eisessig und Natriumacetat entsteht 2-Methyl-5-äthanoyl-hepten-(3)-on-(6) (Syst. No. 96) (TIEMANN, KRÜGER, *B.* 28, 2121). Liefert beim Erhitzen mit Ammoniumformiat bei Gegenwart freier Ameisensäure Triisoamylamin, beim Erhitzen mit Anilinformiat und Ameisensäure Diisoamylanilin und beim Erhitzen mit ameisensaurem Methylanilin und überschüssiger Ameisensäure Methylisoamylanilin (WALLACH, *A.* 343, 68). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat unter

Druck auf ca. 200° entsteht Enol-isovaleraldehyd-acetat $(CH_3)_2CH\cdot CH:CH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$, neben Isovaleraldehyddiacetat (SEMMLER, *B.* 42, 2015). Beim Erhitzen mit Malonsäure und wenig Piperidin-hydrochlorid entstehen Isovalerylidenmalonsäure und Isovalerylidenbismalonsäure, die bei höherer Temperatur CO_2 abspalten und Isovalerylidenessigsäure bezw. β-Isobutylglutarsäure liefern (KNOEVENAGEL, D. R. P. 161171; *C.* 1905 II, 179). Isovaleraldehyd liefert bei der Einw. von Propylmagnesiumjodid in Äther 2-Methyl-heptanol-(4); ist bei der Reaktion etwas Wasser zugegen, so findet Reduktion zu Isoamylalkohol und zu 4.5-Dioxy-2.7-dimethyl-octan $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(OH)-]_2$ statt (CLARKE, *Am. Soc.* 31, 114).

Verbindung $C_{10}H_{12}OCl_6$. *B.* Aus Isovaleraldehyd und Chlor bei 145° (SCHRÖDER, *B.* 4, 401). — Flüssig. Kp: 203—204°. D^{14}: 1,397. Unlöslich in Wasser. — Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten. Kochende alkoh. Natronlauge erzeugt NaCl und ein Öl $C_{10}H_{16}OCl_4$ (Kp: 208—210°; D^{14}: 1,272).

Isovaleraldehyd-dimethylacetal, Isoamylidendimethyläther $C_7H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Neben viel Isovaleraldehyd-diisoamylacetal aus 1 Vol. Isovaleraldehyd, 2,5 Vol. Methylalkohol und 0,5 Vol. Essigsäure (ALSBERG, *J.* 1864, 486). — Kp: 124°. Spez. Gew.: 0,852 bei 10°.

Isovaleraldehyd-diäthylacetal, Isoamylidendiäthyläther $C_9H_{20}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1 Vol. Isovaleraldehyd, 4 Vol. Alkohol und 1 Vol. Essigsäure (ALSBERG, *J.* 1864, 486). — Kp: 168,2°. Spez. Gew.: 0,835 bei 12°.

Isovaleraldehyd-diisoamylacetal, Isoamylidendiisoamyläther $C_{15}H_{32}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH[O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus 1 Vol. Isovaleraldehyd, 3 Vol. Isoamylalkohol und 1 Vol. Essigsäure (ALSBERG, *J.* 1864, 486). — Kp: 240—255°. Spez. Gew.: 0,849 bei 7°.

Isovaleralglykol, Isoamylidenäthylenäther $C_7H_{14}O_2$ s. Syst. No. 2668.

Isovaleralglycerin $C_8H_{16}O_3$ s. Syst. No. 2691.

Diisovaleral-erythrit $C_{14}H_{26}O_4$ s. Syst. No. 3008.

Diisovaleral-sorbit $C_{16}H_{30}O_6$ s. Syst. No. 3012.

Bis-[α-chlor-isoamyl]-äther $C_{10}H_{20}OCl_2 = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHCl]_2O$. *B.* Trockenes Salzsäuregas wird in gut gekühlten Isovaleraldehyd geleitet (BRUYLANTS, *B.* 8, 414). — Bei 180° siedende Flüssigkeit.

Isovaleraldehydammoniak $C_5H_{13}ON = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot NH_2$. *B.* Beim Schütteln von Isovaleraldehyd mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak (H. STRECKER, *A.* 130, 218). — Krystalle mit $7H_2O$, die beim Schmelzen das Wasser abgeben (STR.). F: 56—58° (LIUBAWIN, Ж. 6, 34). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — Konzentriertes Ätzkali ist in der Kälte ohne Wirkung; Mineralsäuren wirken schon in der Kälte zerlegend ein. Liefert mit Blausäure die Base $C_{16}H_{33}N_3$ (s. bei Blausäure, Syst. No. 156).

Base $C_{15}H_{33}O_2N$. *B.* Beim Erhitzen von wasserhaltigem Isovaleraldehydammoniak im Rohr auf 130° (ERDMANN, *A.* 130, 211; LIUBAWIN, Ж. 6, 39; *B.* 6, 1460). Dieselbe Base entsteht beim Stehen der alkoholischen Lösung von Isovaleraldehydammoniak oder beim Kochen des letzteren mit 30%iger Kalilauge (LIUBAWIN). — Öl. Nicht unzersetzt destillierbar. D^{20}: 0,879. Sehr wenig löslich in Wasser. Reagiert stark alkalisch. — $C_{15}H_{33}O_2N + HCl$. Krystallkrusten. F: 112—115° (Zers.).

Imid des Isovaleraldehyds, Isovaleraldimid $C_5H_{11}N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH:NH$. (Nur in Form von Silbernitrat-Verbindungen bekannt.) — Verbindung $(C_5H_{11}N)_2 + AgNO_3$. *B.* Bei freiwilliger Verdunstung alkoholischer Lösungen von Isovaleraldehydammoniak und $AgNO_3$ (MIXTER, *J.* 1878, 438). Unlöslich in Wasser, wäßr. Ammoniak, Alkohol, Äther; löslich in alkoh. Ammoniak. — Verbindung $(C_5H_{11}N)_3 + AgNO_3$. *B.* Man gießt konz. Silberlösung in eine ätherische Lösung von Isovaleraldehydammoniak (GOLDSCHMIDT, *B.* 11, 1200). Flockiger Niederschlag. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Ammoniak. Sehr leicht zersetzbar.

Carboisovaleraldin $C_{11}H_{22}N_2S_2$ (aus Isovaleraldehyd, Ammoniak und Schwefelkohlenstoff) s. bei Schwefelkohlenstoff Syst. No. 218.

2-Methyl-butanoxim-(4), Isovaleraldoxim $C_5H_{11}ON = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus Isovaleraldehyd und Hydroxylamin in verd. Alkohol (PETRACZEK, *B.* 16, 829). — Scharf riechendes Öl. Das Oxim des reinen synthetischen Isopropylacetaldehyds zeigt nach CIHLAR (*M.* 25, 158) Kp_{750}: 161,3°.

Über Isovaleraldoxim, das aus gewöhnlichem Isovaleraldehyd gewonnen worden war, liegen folgende Angaben vor: Erstarrt im Kältegemisch teilweise zu Krystallen vom Schmelzpunkt 48,5°, welche sich nach einigen Tagen wieder verflüssigen; Kp: 164—165°; Kp_{24}: 67,5—68° (korr.) (BOURGEOIS, DAMBMANN, *B.* 26, 2859). Kp: 162—163°; D_4^{20}: 0,8934; n_α^{20}: 1,4339; n_D^{20}: 1,4367; n_β^{20}: 1,4434 (TRAPESONZJANZ, *B.* 26, 1432). $D_4^{20,1}$: 0,8897; $n_\alpha^{20,1}$: 1,43362;

$n_D^{22,1}$: 1,43645; $n_\gamma^{22,1}$: 1,44830 (Brühl, *Ph. Ch.* 16, 216). $D^{10,11}$: 0,8932; n_D: 1,43818; Oberflächenspannung, deren Temperaturkoeffizient, Viscosität: Dutoit, Fath, *C.* 1904 I, 256. Dichte und Capillaritätskonstante bei verschiedenen Temperaturen: Guye, Baud, *C. r.* 132, 1553.

Bei der Oxydation mit Sulfomonopersäure entstehen Isovalerhydroxamsäure und 4-Nitro-2-methylbutan (Bamberger, Scheutz, *B.* 34, 2032).

Nitroisamylisonitramin $C_5H_{11}O_4N_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NO_2)(N_2O_2H)$. *B.* Entsteht als Natriumsalz aus 4-Nitro-2-methyl-butan durch 2 Mol.-Gew. $NaO\cdot C_2H_5$ und Stickoxyd (W. Traube, *A.* 300, 110). — $BaC_5H_9O_4N_3$. Aus dem Natriumsalz mit $Ba(OH)_2$. Schwer löslich in Wasser.

Tetrakis-α-oxyisoamyl-phosphoniumjodid $C_{20}H_{44}O_4IP = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)]_4PI$. *B.* Man übergießt bei 0° 11 g Phosphoniumjodid mit 30 g Isovaleraldehyd, gibt nach einiger Zeit das dreifache Volumen Äther hinzu und läßt die Lösung über H_2SO_4 verdunsten; die nach 24 Stunden abgeschiedenen Krystalle werden abgepreßt und mit Äther gewaschen (Girard, *A. ch.* [6] 2, 36). — Tafeln. F: 119°. Unlöslich in Wasser und $CHCl_3$, löslich in Alkohol und Äther. — Übergießt man das Jodid mit (1 Mol.-Gew.) Kali und schüttelt mit Äther aus, so erhält man ein Gemenge der Verbindungen $C_{15}H_{33}O_3P$ und $C_{15}H_{35}O_4P$. Durch Krystallisation aus Äther läßt sich daraus die Verbindung $C_{15}H_{35}O_4P = [C_4H_9\cdot CH(OH)]_3PH\cdot OH$ (Prismen, F: 125—126°, unlöslich in Wasser) isolieren.

α-Oxyisoamyl-unterphosphorige Säure, Oxyisoamyl-phosphinige Säure $C_5H_{13}O_3P = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot PHO\cdot OH$. *B.* Bei zweitägigem Erhitzen von 20 g Isovaleraldehyd mit 61,3 g H_3PO_2 (gelöst in 166 ccm H_2O) im CO_2-Strome auf 85—90°; man übersättigt mit Baryt, leitet dann CO_2 ein, verdunstet die filtrierte Lösung bei 100° zur Trockne, entzieht dem Rückstande das Bariumsalz durch Methylalkohol und zerlegt es durch die theoretische Menge H_2SO_4 (Ville, *A. ch.* [6] 23, 330). — Dicker Sirup. Entwickelt oberhalb 170° Isovaleraldehyd, PH_3 usw. Reduziert $AgNO_3$. — $Ba(C_5H_{12}O_3P)_2 + 4H_2O$. Nadeln.

Bis-α-oxyisoamyl-unterphosphorige Säure $C_{10}H_{23}O_4P = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)]_2PO\cdot OH$. *B.* Bei 2-stündigem Erwärmen auf 85—90° von 20 g Isovaleraldehyd mit 7,7 g H_3PO_2 (gelöst in 21 ccm H_2O) (Ville, *A. ch.* [6] 23, 325). Als Nebenprodukt bei der Darst. der α-oxyisoamylunterphosphorigen Säure aus H_3PO_2 und Isovaleraldehyd, wenn letzterer im Überschuß zugegen ist (Marie, *A. ch.* [8] 3, 408). — Nadeln. Beginnt bei 160° sich zu zersetzen und schmilzt bei 230° (Maquennescher Block). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol; unlöslich in Äther, $CHCl_3$ und Benzol. Löslich in verd. Chlorwasserstoffsäure. — Zerfällt mit verd. Schwefelsäure bei 135° in Isovaleraldehyd und H_3PO_2. Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert. — $KC_{10}H_{22}O_4P + 3H_2O$. Blättchen (aus Alkohol). — $Ba(C_{10}H_{22}O_4P)_2 + H_2O$. Nadeln oder Krystallkrusten. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

α-Oxyisoamyl-phosphinsäure $C_5H_{13}O_4P = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot PO(OH)_2$. *B.* Man tröpfelt unter Kühlung in (4 Mol.-Gew.) Isovaleraldehyd (1 Mol.-Gew.) PCl_3 und gießt das Produkt in die 20fache Menge Wasser. Es bilden sich hierbei zwei Schichten; die untere, wäßr. Schicht wird abgehoben, durch ein nasses Filter filtriert und im Wasserbade verdunstet (Fossek, *M.* 5, 627). Man erhitzt Isovaleraldehyd mit unterphosphoriger Säure und oxydiert das Reaktionsprodukt mit Brom (Marie, *C. r.* 136, 48; *A. ch.* [8] 3, 408). Durch Erhitzen von Isovaleraldehyd mit phosphoriger Säure (Marie, *C. r.* 136, 48; *A. ch.* [8] 3, 407). — Blättchen (aus Aceton und Chloroform). Zeigt bei 183—184° beginnende Zersetzung und schmilzt bei 191° (Maquennescher Block). Zerfällt bei der trocknen Destillation in H_3PO_4 (resp. PH_3 und H_3PO_4) und Isovaleraldehyd. Wird von kochender Kalilauge nicht angegriffen. Auch konz. Salpetersäure und Königswasser wirken sehr schwer ein. Kaliumpermanganatlösung bewirkt aber rasch Spaltung in Isovaleraldehyd und H_3PO_4. Wird von HI zu Isoamylphosphinsäure reduziert. Mit PCl_5 entsteht das Chlorid $C_5H_{10}OCl_3P = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot POCl_2$. — $Ba(C_5H_{12}O_4P)_2$. Sauer reagierende Krystalle. In heißem Wasser leichter löslich als in kaltem. — $BaC_5H_{11}O_4P + 2H_2O$. Eine mit Ätzbaryt neutralisierte Lösung der Säure scheidet beim Aufkochen einen flockigen Niederschlag des neutralen Salzes aus, der bald körnig-krystallinisch wird. Das Salz ist in kaltem Wasser leichter löslich als in warmem. — $Ag_2C_5H_{11}O_4P$. Käsiger Niederschlag.

α-Chlorisoamyl-phosphinsäure $C_5H_{12}O_3ClP = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot PO(OH)_2$. *B.* Beim Versetzen des Chlorids $C_5H_{10}OCl_3P$ (S. 688) mit Wasser (Fossek, *M.* 7, 24). — Krystallinisch. — Wird durch Zn + HCl und durch Natriumamalgam nicht verändert. — $CaC_5H_{10}O_3ClP$. Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Diäthylester $C_9H_{20}O_3ClP = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot PO(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Chlorid $C_5H_{10}OCl_3P$ (S. 688) und Äthylalkohol (Fossek, *M.* 7, 23). — Gelbliches Öl.

Chlorid $C_5H_{10}OCl_3P = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot POCl_2$. *B.* Aus Oxyisoamylphosphinsäure und (3 Mol.-Gew.) PCl_5 (FOSSEK, *M.* 7, 22). — Dickflüssig. Kp_{12}: 106—109°. Gibt mit Wasser Chlorisoamylphosphinsäure.

x-Chlor-isovaleraldehyd C_5H_9OCl. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Isovaleraldehyd, der durch eine Kältemischung gekühlt wird (SCHRÖDER, *B.* 4, 402). — Flüssig. Kp: 134° bis 135°. D^{14}: 1,108. — Verbindet sich mit Alkalidisulfiten.

x.x-Dichlor-isovaleraldehyd $C_5H_8OCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Isovaleraldehyd ohne Kühlung (KÜNDIG, *A.* 114, 1). — Flüssig. Kp: 147°. — Verbindet sich mit Alkalidisulfiten.

1-Brom-2-methyl-butanal-(4), γ-Bromisovaleraldehyd $C_5H_9OBr = (CH_2Br)(CH_3)CH \cdot CH_2 \cdot CHO$. *B.* Neben anderen Verbindungen aus Isoamylalkohol und Brom (ÉTARD, *C. r.* 114, 755). Entsteht auch beim Kochen von 240 g Diisoamyl-äther mit 15 g Schwefel und 260 g Brom (GENVRESSE, *Bl.* [3] 11, 890). — Kp_{30}: 125° (ÉTARD, *C. r.* 114, 755).

Dibromisovaleraldehyd $C_5H_8OBr_2$. *B.* Neben anderen Körpern aus Isoamylalkohol und Brom (ÉTARD, *C. r.* 114, 755). — Kp_{30}: 155—160°.

3-Jod-2-methyl-butanal-(4), α-Jod-isovaleraldehyd $C_5H_9OI = (CH_3)_2CH \cdot CHI \cdot CHO$. *B.* Bei 14-tägigem Stehen von 25 ccm Isovaleraldehyd mit 50 ccm 90%-igem Alkohol, 20 g Jod und 8 g HIO_3 (CHAUTARD, *A. ch.* [6] 16, 163). — Bleibt bei —20° flüssig. Riecht heftig. Spez. Gew.: 2,17 bei 17°.

Fester Thioisovaleraldehyd $C_5H_{10}S$. *B.* Durch Einw. von H_2S auf verdünnte wäßrige Lösungen von Isovaleraldehyd (SCHRÖDER, *B.* 4, 402). — Asbestartige Krystalle (aus Äther). F: 69°. Unlöslich in Wasser. Riecht widerlich. Zeigt die Dampfdichte 50,76.

Flüssiger Thioisovaleraldehyd $C_5H_{10}S$. *B.* Entsteht bei 10-stdg. Erhitzen von 25 Tln. Isovaleraldehyd mit 10 Tln. Schwefel auf 250° (BARBAGLIA, *B.* 13, 1574): $2C_5H_{10}O + S = C_5H_{10}S + C_5H_{10}O_2$ (Isovaleriansäure). — Widerlich riechende Flüssigkeit. Kp: 114° bis 115°. Unlöslich in Wasser; mischbar mit Alkohol und Äther.

Bei 8-stündigem Erhitzen von 25 Tln. Isovaleraldehyd mit 10 Tln. Schwefel auf 250° entsteht außerdem eine bei 250—300° siedende Flüssigkeit, aus der sich in der Kälte rötlichgelbe Prismen einer Verbindung $C_5H_8S_2$ absetzen, die bei 94,5° schmelzen, unlöslich in Wasser sind, sich aber sehr leicht in Alkohol und Äther lösen (BARBAGLIA, *B.* 17, 2654; *G.* 16, 426). Die Krystalle riechen unangenehm. Sie sublimieren unter teilweiser Zersetzung und Entwicklung von H_2S in sehr feinen Nadeln. Sie entstehen nicht beim Erhitzen von Thioisovaleraldehyd mit Schwefel auf 200°.

Selenisovaleraldehyd $C_5H_{10}Se$. *B.* Durch Einw. von H_2Se auf eine wäßr. Lösung von Isovaleraldehyd (SCHRÖDER, *B.* 4, 403). — Krystallinisch, schmilzt bei 56,5° und zersetzt sich bereits beim Umkrystallisieren aus Alkohol.

7. ***Dimethyl-propanal, Trimethylacetaldehyd*** $C_5H_{10}O = (CH_3)_3C \cdot CHO$. *B.* Beim Glühen eines Gemenges aus ameisensaurem und trimethylessigsaurem Barium (TISSIER, *A. ch.* [6] 29, 353). Findet sich auch unter den Reduktionsprodukten eines Gemisches von Trimethylessigsäure und Trimethylessigsäurechlorid durch Natriumamalgam (T.). Aus Tertiärbutylcarbinol mit $Na_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4, neben anderen Produkten (SAMEC, *A.* 351, 259). In geringer Menge bei der Einw. von Methylformiat auf die äther. Lösung des tert.-Butylmagnesiumchlorids bei —10° bis —15°, neben Trimethyläthylalkohol (BOUVEAULT, *C. r.* 138, 1108). — F: 3°. Kp: 74°. D^{17}: 0,7927 (T.). — Gibt beim Stehen an der Luft Trimethylessigsäure.

6. Oxo-Verbindungen $C_6H_{12}O$.

1. ***Hexanal, α-Oxo-hexan, n-Capronaldehyd*** $C_6H_{12}O = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CHO$. *B.* Durch Überleiten von Capronsäure über Zinkstaub bei 300°, neben Capron (MAILHE, *Ch. Z.* 33, 243; *Bl.* [4] 5, 619). Durch Destillation von 10 Tln. Calciumcapronat mit $7^1/_4$ Tln. Calciumformiat (LIEBEN, JANECEK, *A.* 187, 130). Durch Erhitzen von α-Oxyönanthsäure oder besser von α-Acetoxyönanthsäure auf 280—300° (wobei im ersten Fall intermediär das Lactid

$CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH \cdot O \cdot CO$
$OC—O—CH \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$

und acyclische Kondensationsprodukte der α-Oxyönanthsäure entstehen) (BAGARD, *Bl.* [4] 1, 309, 313, 317). — Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem Geruch. Kp_{12}: 27,5° (B.); Kp: 131° (M.); $Kp_{757,6}$: 127,9° (korr.); D^0: 0,8498; D^{20}: 0,8335; D^{40}: 0,8208 (L., J.). — Oxydiert sich sehr leicht an der Luft (L., J.). Polymerisiert sich unter dem Einfluß von einem Tropfen konz. Schwefel-

säure unter Wärmeentwicklung zu einem bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen, durch Abkühlung in Methylchlorid zu einer weißen Krystallmasse erstarrenden Polymeren (B.). Gibt mit Acetamid in Gegenwart von Pyridin bei 180—185° Hexylidendiacetamid (REICH, *M.* 25, 970).

Capronaldehyd-diäthyl-acetal $C_{10}H_{22}O_2 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von Hexanal und Alkohol (BAGARD, *Bl.* [4] 1, 320). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{20}: 90°.

Hexan-oxim-(1), Capronaldoxim $C_6H_{13}ON = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH:N\cdot OH$. Krystalle aus Methylalkohol. F: 51° (BAGARD, *Bl.* [4] 1, 319).

Capronaldazin, symm. Di-n-amyl-azimethylen $C_{12}H_{24}N_2 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$. Kp_{12}: 132° (BAGARD, *Bl.* [4] 1, 319); Kp: 246° (FRANKE, *M.* 20, 875). — Wird in trockner ätherischer Lösung von HCl in Capronaldehyd und Hydrazinhydrochlorid gespalten.

2. ***Hexanon-(2), β-Oxo-hexan, n-Valeriansäure-methylketon, Methylbutyl-keton*** $C_6H_{12}O = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CO\cdot CH_3$. *V.* Im Acetonöl (WOLFES, *Ch. Z.* 14, 1141; FRAPS, *Am.* 25, 33). — *B.* Bei der Oxydation von Hexylalkohol (aus Mannit) mit Chromsäuregemisch (ERLENMEYER, WANKLYN, *A.* 135, 144; vgl. auch SCHORLEMMER, *A.* 161, 273; MICHAEL, HARTMAN, *B.* 39, 2151; 40, 144). Beim Behandeln von 2-Nitrohexan mit Zinkstaub und Essigsäure (KONOWALOW, Ж. 25, 479). Aus Hexin-(2) durch Einw. von H_2SO_4, neben Hexanon-(3) (MICHAEL, *B.* 39, 2143). Beim Erhitzen von α-Butyl-acrylsäure mit konz. Schwefelsäure (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] 33, 822). Durch Verseifen von Propylacetessigsäureäthylester (WAGNER, *J. pr.* [2] 44, 285; BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] 31, 1156; CLARKE, *Am. Soc.* 31, 560). — Kp_{755}: 127—127,5° (WAGNER). $Kp_{761,2}$: 127°; D^0: 0,8298 (E., WAN., *A.* 135, 145). Kp: 127,37° (LUGININ, *A. ch.* [7] 13, 331). Viscosität: GARTENMEISTER, *Ph. Ch.* 6, 530. Spezifische Wärme, Verdampfungswärme: LUGININ, *Bl.* [3] 15, 46; *A. ch.* [7] 13, 318, 352. Molekulare Verbrennungswärme von flüssigem Methylbutylketon bei konstantem Volumen: 901,0 Cal., bei konstantem Druck: 902,5 Cal.; molekulare Verbrennungswärme von gasförmigem Methylbutylketon bei konstantem Druck: 916,7 Cal. (SUBOW, *C.* 1899 I, 586). Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] 5, 1113. — Bei der Oxydation durch Chromsäure treten Essigsäure, Buttersäure (E., WAN.) und n-Valeriansäure (WAGNER) auf. Beim Erwärmen mit Salpetersäure entstehen: Methyl-isonitrosobutyl-keton, Hexandion-(2.3) und 1.1-Dinitrobutan (FILETI, PONZIO, *G.* 25 I, 240). Liefert beim Leiten über reduziertes Nickel in Gegenwart von Wasserstoff bei 150° Hexanol-(2) (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* 137, 302). Verbindet sich mit $NaHSO_3$ (E., WAN.). Beim Erhitzen mit Benzoylchlorid entsteht β-Benzoxy-hexylen (LEES, *Soc.* 83, 151). Reaktion mit β-Benzylhydroxylamin: SCHEIBER, *A.* 362, 59; SCH., BRANDT, *A.* 362, 67.

Hexan-oxim-(2), Methylbutylketoxim $C_6H_{13}ON = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. Öl. Kp_{757}: 185° (fast unzersetzt). Kp_{112}: 138°; $D^{20}_{4\,vac}$: 0,8971; n_α^{20}: 1.4436; n_D^{20}: 1.4464: n_β^{20}: 1,4530 (TRAPESONZJANZ, *B.* 26, 1426, 1433).

3.3-Dichlor-hexanon-(2), Methyl-α.α-dichlorbutyl-keton $C_6H_{10}OCl_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CCl_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-propyl-acetylen und HClO (FAWORSKI, *J. pr.* [2] 51, 544). — Kp_{765}: 162—164°; Kp_{15}: 55°. D^0: 1,14695; D^{21}: 1,12631. — Wird durch Zink und Salzsäure zu Methylbutylketon reduziert. Wird von PCl_5 nicht angegriffen. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. NH_3O erzeugt Methylpropylglyoxim. Beim Erwärmen mit wäßriger K_2CO_3-Lösung entstehen anscheinend Dimethyldiäthylchinon, α-Propyl-acrylsäure und α-Methyl-β-äthyl-acrylsäure.

5-Brom-hexanon-(2), Methyl-γ-brombutyl-keton $C_6H_{11}OBr = CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. LIPP, SCHELLER, *B.* 42, 1962. — *B.* Aus Hexanol-(5)-on-(2) und rauchender Bromwasserstoffsäure (PERKIN, STENHOUSE, *Soc.* 61, 73). — Dickflüssig. Kp: 135—140° bei 100 mm.

6-Brom-hexanon-(2), Methyl-δ-brombutyl-keton, δ-Aceto-butylbromid $C_6H_{11}OBr = CH_2Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Destillieren von Hexanol-(6)-on-(2) mit konz. Bromwasserstoffsäure (LIPP, *B.* 18, 3282). Aus Methyldehydrohexoncarbonsäureäthylester

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C\text{—}O\text{—}CH_2 \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{array}$$

(Syst. No. 2573) und konz. Bromwasserstoffsäure in der Kälte (PERKIN, *Soc.* 51, 725; KIPPING, P., *Soc.* 55, 332). — *Darst.* Man erwärmt 1 Vol. Hexanol-(6)-on-(2) $^1/_2$ Stunde lang mit 3 Vol. Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) auf 65°, gießt nach

dem Erkalten in das 5,5fache Volumen kalten Wassers und schüttelt dreimal mit Äther aus (LIPP, *A.* **289**, 195). — Kp_{90}: 135—137°; Kp_{150}: 155—160° (K., P.). Kp_{760}: 214—215° (korr.); D_4^0: 1,3496 (L., *A.* **289**, 195). Leicht löslich in Alkohol und Äther (L.). — Liefert beim Behandeln mit Alkali Allylaceton (v. BRAUN, STECHELE, *B.* **33**, 1473). Zerfällt beim Kochen mit Wasser rasch in HBr und Hexanol-(6)-on-(2) (L., *B.* **18**, 3282; *A.* **289**, 195). Beim Stehen mit alkoholischem Ammoniak entsteht Tetrahydropicolin (L., *A.* **289**, 198).

6-Jod-hexanon-(2), Methyl-δ-jodbutyl-keton $C_6H_{11}OI = CH_2I\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen von Hexanol-(6)-on-(2) mit dem vierfachen Volumen Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf 70° (ZELINSKY, MOSER, *B.* **35**, 2684). — Rötliche Flüssigkeit von fruchtessenzartigem Geruch. Kp_{14}: 117°. D_4^{22}: 1,5838. Fast unlöslich in Wasser. — Das mit Magnesium in Äther entstehende Produkt liefert beim Zerlegen mit sehr verd. Essigsäure 1-Methyl-cyclopentanol-(1).

2.2-Bis-[äthylsulfon]-hexan, Bis-[äthylsulfon]-methyl-butyl-methan $C_{10}H_{22}O_4S_2 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C(SO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_3$. Physiologische Wirkung: HILDEBRANDT, *A. Pth.* **53**, 92.

3. ***Hexanon-(3), γ-Oxo-hexan, Äthyl-propyl-keton*** $C_6H_{12}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation des aus Mannit gewinnbaren, Hexanol-(3) enthaltenden Gemisches von Hexylalkoholen mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (MICHAEL, HARTMAN, *B.* **39**, 2151; **40**, 144). Aus Hexin-(2) und H_2SO_4, neben Hexanon-(2) (MICHAEL, *B.* **39**, 2143). Durch Zersetzung des Reaktionsproduktes aus $Zn(C_2H_5)_2$ und Butyrylchlorid (BUTLEROW, *Z.* **1865**, 614; POPOW, *A.* **161**, 289), oder aus $Zn(C_2H_5)_2$ und Buttersäureanhydrid (GRANICHSTÄDTEN, F. WERNER, *M.* **22**, 322) mit Wasser. Durch Überleiten eines äquimolekularen Gemisches von Propionsäure und Buttersäure über Thorerde ThO_2 bei 400° bis 430°, neben Diäthyl- und Dipropylketon (SENDERENS, *C. r.* **149**, 996). Durch Destillation von propionsaurem und buttersaurem Calcium (VÖLKER, *B.* **8**, 1019), oder von Calciumbutyrat für sich (FRIEDEL, *A.* **108**, 125; OECHSNER DE CONINCK, *Bl.* [2] **25**, 7; vgl. NEF, *A.* **310**, 334). Bei der Oxydation von 3-Äthyl-hexen-(2) mit Chromsäuregemisch (MASSON, *C. r.* **132**, 485). — *Darst.* Man erwärmt 48 g C_2H_5I, 22 g granuliertes Zink, 15 g trocknen Äther und einige Tropfen $Zn(C_2H_5)_2$, bis das Jodid in $C_2H_5\cdot ZnI$ verwandelt ist, dann tropft man unter Kühlung 25,6 g Butyrylchlorid hinzu, gießt auf Eis, äthert aus, extrahiert die Ätherlösung mit Soda, trocknet sie dann und verdunstet den Äther (MICHAEL, *B.* **39**, 2144). — Kp: 122—124° (V.); Kp_{760}: 123—123,5° (korr.) (MICH.). D^0: 0,833 (F.); $D^{22,5}$: 0,818 (P.); $D_4^{0,4}$: 0,81305 (OE. DE C.). — Wird durch Natrium und Wasser in Äthyl-propyl-carbinol und das Pinakon $C_{12}H_{26}O_2$ übergeführt (OE. DE C.). Liefert bei der Oxydation Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure (WAGNER, *J. pr.* [2] **44**, 264). Liefert mit salpetriger Säure die isomeren Isonitrosoketone $C_2H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$ und $C_2H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$ (PONZIO, DE GASPARI, *G.* **28** II, 271). Bei der Oxydation durch HNO_3 entstehen Hexandion-(2.3), Hexandion-(3.4), 1.1-Dinitroäthan, 1.1-Dinitropropan (FILETI, PONZIO, *J. pr.* [2] **55**, 196).

1-Chlor-hexanon-(3), β-Chloräthyl-propyl-keton $C_6H_{11}OCl = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus β-Chlor-propionylchlorid und Zinkdipropyl in Toluol (BLAISE, MAIRE, *C. r.* **142**, 216; *Bl.* [4] **3**, 268, 270). — Kp_{10}: 73°; Kp_9: 68° (B., M., *C. r.* **142**, 216; *Bl.* [4] **3**, 270). — Reagiert analog β-Chlor-diäthylketon (S. 680) (B., M., *C. r.* **142**, 216; **144**, 93, 94; *Bl.* [4] **3**, 270, 660, 662, 670; M., *Bl.* [4] **3**, 272).

5-Brom-hexanon-(3), Äthyl-β-brompropyl-keton $C_6H_{11}OBr = CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthylallylketon oder aus Äthylpropenylketon und konz. Bromwasserstoffsäure (BLAISE, *Bl.* [3] **33**, 44, 47). — Kp_{15}: 67—68°. — Mit heißer $KHCO_3$-Lösung entsteht Äthylpropenylketon.

4. ***2-Methyl-pentanal-(1), α-Oxo-β-methyl-pentan, Methyl-propyl-acetaldehyd*** $C_6H_{12}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Man läßt ein Gemenge von 25 g α-Methyl-β-äthyl-acrolein $C_6H_{10}O$, 65 g feiner Eisenfeile und 320 g 60%iger Essigsäure vier Wochen in der Kälte stehen, verdünnt das Reaktionsprodukt mit Wasser, destilliert und rektifiziert das Destillat nach dem Neutralisieren mit $CaCO_3$; das unter 160° Übergegangene wird mit $NaHSO_3$ geschüttelt und die abgehobene Disulfitlösung mit Na_2CO_3 zerlegt (LIEBEN, ZEISEL, *M.* **4**, 22). Durch Erhitzen von Methyl-äthoxymethyl-propyl-carbinol $C_3H_7\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$ mit wasserfreier Oxalsäure (SOMMELET, *A. ch.* [8] **9**, 555; *Bl.* [4] **1**, 406). — Flüssig. Kp: 116° (korr.) bei 737 mm (L., Z.); Kp: 119—121° (S.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Methylpropylessigsäure (L., Z.).

2.3-Dibrom-2-methyl-pentanal-(1), α.β-Dibrom-α-methyl-n-valeraldehyd $C_6H_{10}OBr_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CBr(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Durch Eintröpfeln von Brom in stark

gekühltes α-Methyl-β-äthyl-acrolein $C_6H_{10}O$ (LIEBEN, ZEISEL, *M.* **4**, 19). — Schweres Öl von zu Tränen reizendem Geruch. Fast unlöslich in Wasser. Zersetzt sich beim Aufbewahren im trocknen Zustande. — Reduziert schon in der Kälte Chromsäurelösung, dabei HBr abspaltend. — Verbindung mit Natriumdisulfit $C_6H_{10}OBr_2 + NaHSO_3 + 3H_2O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CBr(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot O \cdot SO_2Na + 3H_2O$. Krystalle. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

5. ***2-Methyl-pentanon-(3), γ-Oxo-β-methyl-pentan, Äthyl-isopropyl-keton*** $C_6H_{12}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei 7—8-stdg. Erhitzen von $C_2H_5 \cdot CHBr \cdot CBr(CH_3)_2$ mit Wasser und PbO auf 145° (IPATJEW, Ж. **27**, 369). Aus 2-Methyl-pentandiol-(1.3) und verd. Schwefelsäure, neben anderen Verbindungen (MUNK, *M.* **26**, 667). Durch fortgesetzte Methylierung des Acetons beim Erhitzen mit CH_3I und KOH (NEF, *A.* **310**, 324). Aus Isobutyrylchlorid und $Zn(C_2H_5)_2$ (PAWLOW, Ж. **8**, 242). Aus Isobutyrylchlorid und $C_2H_5 \cdot ZnI$ (BLAISE, HERMAN, *A. ch.* [8] 17, 385). Aus Äthyl-oxypseudobutyl-keton $C_2H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ durch 10%ige wäßr. Kalilauge in der Siedehitze, neben Formaldehyd und anderen Produkten (BLAISE, HERMAN, *C. r.* **146**, 480; *A. ch.* [8] **17**, 381). Beim Erhitzen von $C_2H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$ mit konz. Salzsäure auf 140—150° (HANRIOT, BOUVEAULT, *Bl.* [3] **1**, 549). — Kp: 113,8—114° bei 745 mm; spez. Gew.: 0,830 bei 0°, 0,814 bei 18°/0° (WAGNER, *J. pr.* [2] **44**, 280). — Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfit. Chromsäure oxydiert zu Aceton, Propionsäure, Essigsäure und Isobuttersäure (W.). Bei der Oxydation mit HNO_3 entstehen 2-Methyl-pentandion-(3.4), 1.1-Dinitroäthan und $\alpha.\alpha$-Dinitro-α-isobutyryl-äthan (s. u.) (FILETI, PONZIO, *J. pr.* [2] **55**, 197).

2-Methyl-pentan-oxim-(3), Äthylisopropylketoxim $C_6H_{13}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH(CH_3)_2$. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp_{11}: 74° (MUNK, *M.* **26**, 669); Kp_{16}: 73,5° (BLAISE, HERMAN, *A. ch.* [8] **17**, 385).

2-Chlor-2-methyl-pentanoxim-(3), Äthyl-α-chlorisopropyl-ketoxim $C_6H_{12}ONCl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CCl(CH_3)_2$. *B.* 2,8 ccm $\alpha.\alpha$-Dimethyl-β-äthyl-äthylen werden in 4 ccm Amylnitrit gelöst und unter Kühlung tropfenweise 2,8 ccm rauchende Salzsäure zugesetzt (IPATJEW, *C.* **1899** II, 176). — Farblose Prismen. F: 77—78°. Leicht löslich in Benzol, löslich in Alkohol, sehr wenig in Ligroin.

4.4-Dinitro-2-methyl-pentanon-(3), α.α-Dinitroäthyl-isopropyl-keton, α.α-Dinitro-α-isobutyryl-äthan $C_6H_{10}O_5N_2 = CH_3 \cdot C(NO_2)_2 CO \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Äthyl-isopropyl-keton mit HNO_3 (FILETI, PONZIO, *J. pr.* [2] **55**, 198). Aus Isonitrosoäthyl-isopropyl-keton und N_2O_4 (PONZIO, *G.* **27** I, 275). — Campherartig riechende Nadeln (aus CS_2). F: 58°. — Mit Phenylhydrazin entsteht Isobutyrylphenylhydrazin (PONZIO, *G.* **35** II, 395).

6. ***2-Methyl-pentanon-(4), δ-Oxo-β-methyl-pentan, Isopropylaceton, Methyl-isobutyl-keton*** $C_6H_{12}O = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Durchleiten von Methylisobutylcarbinol durch ein rotglühendes Rohr (IPATJEW, *B.* **34**, 599). Bei der Oxydation von Methylisobutylcarbinol mit Chromsäuregemisch (KUWSCHINOW, Ж. **19**, 207). Bei der Hydrierung von Mesityloxyd in Gegenwart von reduziertem Nickel zwischen 160° und 190° (DARZENS, *C. r.* **140**, 152; SKITA, ARDAN, KRAUSS, *B.* **41**, 2939; SABATIER, MAILHE, *A. ch.* [8] **16**, 79). Aus essigsaurem Natrium und Isobutylmagnesiumbromid in Äther (SALKIND, BEBURISCHWILI, *B.* **42**, 4502). Aus Isovaleraldehyd und Diazomethan in absol. Äther (SCHLOTTERBECK, *B.* **40**, 483). Bei der Einw. von Methylmagnesiumbromid auf Äthylidenaceton in Äther (KOHLER, *Am.* **38**, 526). Durch Eintragen von Äthylidenacetessigester in die äquimolekulare Menge Methylmagnesiumjodid und Verseifen des Reaktionsproduktes (GRIGNARD, *C. r.* **134**, 851; *A. ch.* [7] **27**, 571). Durch Überleiten eines Gemisches aus äquimolekularen Mengen von Essigsäure und Isovaleriansäure über Thorerde ThO_2 bei 400° bis 430°, neben Aceton und Diisobutylketon (SENDERENS, *C. r.* **149**, 996). Durch Destillation eines Gemenges von Natriumacetat und Kaliumisovalerianat, neben anderen Produkten (WILLIAMSON, *A.* **81**, 86; DILTHEY, *B.* **34**, 2123). Bei der Trockendestillation von Calciumisovalerianat für sich, neben anderen Produkten (DI., *B.* **34**, 2120). — *Darst.* Durch Kochen von Isopropylacetessigsäureäthylester mit Barytwasser (FRANKLAND, DUPPA, *A.* **145**, 82) oder mit 10%iger Kalilauge (CLARKE, SHREVE, *Am.* **35**, 514; CL., *Am. Soc.* **30**, 1146). — Stark campherig riechende Flüssigkeit (F., DU.). Kp_{743}: 115,5°; spez. Gew.: 0,8195 bei 0°, 0,8034 bei 19°/0° (WAGNER, *J. pr.* [2] **44**, 281). Kp_{753}: 118—118,2° (CLARKE). Kp_{760}: 117° (SAB., M.). Kp_{24}: 35—40° (SCHLOTTERBECK). Leicht mischbar mit Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Wasser (F., DU.; CL., SH.). Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **5**, 1118. — Liefert bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch Essigsäure, Isobuttersäure und Iso-

valeriansäure (WAG.). Wird durch Natrium und wasserhaltigen Äther zu dem entsprechenden Pinakon und Methylisobutylcarbinol reduziert (CL., SH.). Gibt mit Natriumdisulfit eine feste Additionsverbindung (F., DU.). Liefert bei Einw. von PCl_5 und darauf von Wasser 4-Chlor-2-methyl-penten-(4) (CLARKE). Läßt sich mit Hilfe von Calciumcarbid in 2.4.8-Trimethylnonen-(4)-on-(6) überführen (BODROUX, TABOURY, *C. r.* **149**, 423; *Bl.* [4] **5**, 951). Liefert mit Äthylmagnesiumjodid (unter gleichzeitiger Entwicklung von Äthan) 2.4-Dimethylhexanol-(4) und daraus gebildeten, nicht rein isolierten, ungesättigten Kohlenwasserstoff; analog reagieren andere Organomagnesiumverbindungen (BODROUX, TABOURY, *C. r.* **148**, 1675; *Bl.* [4] **5**, 812).

2.3-Dichlor-2-methyl-pentanon-(4), Methyl-α.β-dichlorisobutyl-keton, Mesityloxyddichlorid $C_6H_{10}OCl_2 = CH_3\cdot CO\cdot CHCl\cdot CCl(CH_3)_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in die durch Kältemischung gekühlte, ätherische oder alkoholische Lösung des Mesityloxyds (PAULY, LIECK, *B.* **33**, 502). — Flüssig. Kp_{12}: 77°. D^{11}_4: 1,1942.

2.3.3-Trichlor-2-methyl-pentanon-(4), Methyl-α.α.β-trichlorisobutyl-keton $C_6H_9OCl_3 = CH_3\cdot CO\cdot CCl_2\cdot CCl(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf in Äther oder Alkohol gelöstes Chlormesityloxyd unter starker Kühlung (PAULY, LIECK, *B.* **33**, 502). — Flüssig. Kp_{12}: 104°.

2-Brom-2-methyl-pentanon-(4), Methyl-β-bromisobutyl-keton, Mesityloxydhydrobromid $C_6H_{11}OBr = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Durch Einleiten von Bromwasserstoffgas in Mesityloxyd, das mit Äther und festem Kohlendioxyd gekühlt wird (RUPE, KESSLER, *B.* **42**, 4715). — Öl, das sich auch unter Luftabschluß rasch dunkel färbt und innerhalb zweier Tage verharzt. Kp_{11}: 52—53°. Zersetzt sich beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck, sowie beim Übertreiben mit Wasserdampf.

2.3-Dibrom-2-methyl-pentanon-(4), Methyl-α.β-dibromisobutyl-keton, Mesityloxyddibromid $C_6H_{10}OBr_2 = CH_3\cdot CO\cdot CHBr\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus Mesityloxyd in 10 Tln. CS_2 durch Brom (CLAISEN, *A.* **180**, 11). — *Darst.* Durch Einleiten von mit Bromdämpfen gesättigter Kohlensäure in Mesityloxyd, das mit Äther und festem Kohlendioxyd gekühlt wird, und Destillieren des Reaktionsproduktes mit Wasserdampf, wobei die Temperatur 70° nicht übersteigen darf (RUPE, KESSLER, *B.* **42**, 4716). — Sehr zersetzliches Öl (CL.). — Liefert bei Einw. von alkoh. Kali Brommesityloxyd (PAULY, LIECK, *B.* **33**, 500).

2.3.3-Tribrom-2-methyl-pentanon-(4), Methyl-α.α.β-tribromisobutyl-keton, Brommesityloxyd-dibromid $C_6H_9OBr_3 = CH_3\cdot CO\cdot CBr_2\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus Brommesityloxyd und Brom in Eisessig (PAULY, LIECK, *B.* **33**, 502). — Nadeln aus verd. Alkohol. F: 143°.

2-Nitroso-2-methyl-pentanon-(4), Methyl-β-nitrosoisobutyl-keton, tert.-Nitroso-isopropylaceton $C_6H_{11}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(NO)(CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von Diacetonhydroxylamin mit HgO in $CHCl_3$ (HARRIES, JABLONSKI, *B.* **31**, 549, 1379). Bei der Oxydation von Diacetonamin mit Sulfomonopersäure in Gegenwart von NaOH (BAMBERGER, SELIGMANN, *B.* **36**, 695).

Existiert in einer festen, farblosen, dimolekularen (Bisnitroso-) und einer flüssigen, blauen, monomolekularen Modifikation.

Die feste dimolekulare Form bildet wasserhelle, geruchlose, im Vakuum nicht flüchtige, trikline (HENZ, *B.* **36**, 697) Tafeln (aus Petroläther) (H., J.; B., S.). Schmilzt bei 75,5° unter Übergang in die flüssige, blaue, monomolekulare Modifikation (H., J.; B., S.). In festem Zustande monatelang unverändert haltbar (B., S.). Kaum löslich in kaltem Petroläther, in den meisten anderen organischen Mitteln leicht löslich; die bei gewöhnlicher Temperatur hergestellten Lösungen sind farblos und enthalten dann die dimolekulare Form, sie werden aber beim Stehen (allmählich) oder beim Erwärmen (sofort) blau (Dissoziation zur monomolekularen Verbindung) (B., S.). Die bei gewöhnlicher Temperatur hergestellte wäßr. Lösung ist farblos und bleibt auch beim Stehen (im Dunkeln) farblos, beim Kochen wird sie in 15 bis 20 Sekunden blau (B., S.). Festes tert.-Nitroso-isopropylaceton wird von konzentrierter, warmer Natronlauge unterhalb des Schmelzpunkts nicht angegriffen (HARRIES, *B.* **36**, 1070). Es wird von 90%iger Ameisensäure während längerer Zeit nicht verändert (B., S.).

Die flüssige, monomolekulare Form, durch Schmelzen der festen dimolekularen Form (H., J.; B., S.) erhalten, ist ein tiefblaues Öl von stechendem Geruch, für sich und mit Wasserdampf leicht flüchtig (B., S.; H.). Kp_{11}: 59—60°; Kp_{760}: 157—158° (korr.) (partielle Zers.) (H.). Hält sich oft mehrere Stunden unverändert, geht ganz langsam in die feste Modifikation über (H.). Leicht löslich in Petroläther; polymerisiert sich in der konz. Lösung in Petroläther beim Stehen zur festen Form (B., S.). Absorptionsspektrum: BALY, DESCH, *Soc.* **93**, 1754. Flüssiges tert.-Nitroso-isopropylaceton wird von NaOH partiell zersetzt, der Rest geht in die feste Form über (H.). Es wird von 90%iger Ameisensäure bald zersetzt (B., S.).

2-Nitro-2-methyl-pentanon-(4), Methyl-β-nitroisobutyl-keton, tert.-Nitro-isopropylaceton $C_6H_{11}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(NO_2)(CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation von Diacetonhydroxylamin mit Salpetersäure (Harries, Ferrari, *B.* 36, 658). — Hellgelbes, in Wasser schwer lösliches Öl von bittermandelölartigem Geruch, das im Kältegemisch zu einer blättrigen, bei Zimmertemperatur wieder schmelzenden Masse erstarrt. Kp_{17}: 118° bis 119°. Unlöslich in Natronlauge. — Wird von Aluminiumamalgam in Äther wieder zu Diacetonhydroxylamin reduziert.

7. ***2-Methyl-pentanal-(5), ε-Oxo-β-methyl-pentan, Isobutylacetaldehyd*** $C_6H_{12}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Durch Kochen seines aus 5-Nitro-2-methyl-penten-(4) durch Reduktion mit Zink und Essigsäure zu gewinnenden Oxims mit verd. Schwefelsäure (letzte Stufe eines vom Isovaleraldehyd ausgehenden Aufbaus) (Bouveault, Wahl, *C. r.* 134, 1228). Durch Destillation von isobutylessigsaurem und ameisensaurem Calcium (Rossi, *A.* 133, 178). Aus 2 Mol.-Gew. Isoamylmagnesiumbromid und 2 Mol.-Gew. Ameisensäureäthylester nach der Grignardschen Reaktion (Bayer & Co., D. R. P. 157573; *C.* 1905 I, 309). Das Prod. aus Dimethylformamid und Isoamylmagnesiumchlorid wird durch Wasser zersetzt (Bouveault, *C. r.* 137, 989; *Bl.* [3] 31, 1326). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp_{742}: 121° (R.).

Isobutylacetaldehyd-diäthylacetal $C_{10}H_{22}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man mischt die ätherischen Lösungen von Orthoameisensäureäthylester und Isoamylmagnesiumbromid, destilliert den Äther ab, worauf die Reaktion einsetzt, und zerlegt dann das Reaktionsprodukt mit angesäuertem Wasser (Tschitschibabin, *B.* 37, 188). — Kp: 180—182°.

2-Methyl-pentanoxim-(5), Isobutylacetaldoxim $C_6H_{13}ON = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-2-methyl-penten-(4) mit Zink und Essigsäure (Bouveault, Wahl, *C. r.* 134, 1227; *Bl.* [3] 29, 646). — Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp_{20}: 90—91°; Kp_{36}: 103°. D_0^0: 0,910.

8. ***3-Methyl-pentanon-(2), β-Oxo-γ-methyl-pentan, Methyl-sek.-butyl-keton, asymm. Methyl-äthyl-aceton*** $C_6H_{12}O = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Methyläthylacetessigsäureäthylester mit 10%iger, wäßr. Kalilauge (Wislicenus, *A.* 219, 308; vgl. auch Courtot, *Bl.* [3] 35, 981) oder mit Barytwasser (G. Wagner, Ж. 16, 711). Man verseift den Ester $C_2H_5\cdot \overbrace{C(CH_3)\cdot C}^{O}(CH_3)\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$ und spaltet aus der dabei erhaltenen Glycidsäure Kohlensäure ab (Darzens, *C. r.* 141, 767). Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid auf 1 Mol.-Gew. Methacrylsäureäthylester in Äther bei 0° (Blaise, Cou., *C. r.* 140, 371; Cou., *Bl.* [3] 35, 978). — Pfefferminzartig riechende Flüssigkeit. Kp: 118° (korr.); $D_4^{14,5}$: 0,8181 (Wis.). Kp: 117—118°; D^{24}: 0,831; D_0^{24}: 0,811 (Wa.). Kp: 116° (B., Cou.; Cou.). Kp: 117,6—117,8° (korr.); D_4^{19}: 0,8145; n_D^{19}: 1,4002 (Zelinsky, Zelikow, *B.* 34, 2865).

3-Methyl-pentanoxim-(2), Methyl-sek.-butyl-ketoxim $C_6H_{13}ON = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. Widerlich riechende Flüssigkeit. Kp_{20}: 89° (B., Cou., *C. r.* 140, 371; Cou., *Bl.* [3] 35, 981).

3-Chlor-3-methyl-pentanoxim-(2) $C_6H_{12}ONCl = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CCl(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von NOCl auf 3-Methylpenten-(3) (Ipatjew, Ж. 31, 433; *C.* 189? II, 176). — F: 66—67°.

9. ***3-Methylal-pentan, α-Oxo-β-äthyl-butan, Diäthylacetaldehyd*** $C_6H_{12}O = (C_2H_5)_2CH\cdot CHO$. *B.* Durch Erhitzen von [Äthoxymethyl- oder Phenoxymethyl]-diäthylcarbinol mit 2 Mol.-Gew. entwässerter Oxalsäure auf 110—115° (Béhal, Sommelet, *C. r.* 138, 91; *Bl.* [3] 31, 305; So., *A. ch.* [8] 9, 551). Durch Kochen von [Äthoxymethyl]-diäthylcarbinol mit 20%iger Schwefelsäure (Stoermer, *B.* 39, 2297). — Kp: 117—118° (B., So.), 117—119° (St.). D^0: 0,8306; D^{17}: 0,8085 (B., So.). n_D^{15}: 1,40398 (B., So.). — Das Oxim hat Kp_{24}: 95° (B., So.).

10. ***2.2-Dimethyl-butanal-(1), α-Oxo-β.β-dimethyl-butan, Dimethyl-äthyl-acetaldehyd*** $C_6H_{12}O = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CHO$. *B.* In sehr geringer Menge durch Einw.

von Diäthylformamid auf tert.-Amylmagnesiumchlorid, neben Trimethyläthylen und der Base $(C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot C_5H_{11}$ (BOUVEAULT, *Bl.* [3] 31, 1326). — Nur in Form seines Semicarbazons (s. Syst. No. 209) isoliert.

11. ***2.2-Dimethyl-butanon-(3), γ-Oxo-β.β-dimethyl-butan, Methyl-tert.-butyl-keton, Pinakolin*** $C_6H_{12}O = CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$. Zur Konstitution vgl.: BUTLEROW, *A.* 170, 162; 174, 125; COUTURIER, *A. ch.* [6] 26, 450; POMERANZ, *M.* 18, 575; VORLÄNDER, KALKOW, *B.* 30, 2268; DELACRE, *Bl.* [3] 35, 350; [4] 3, 211. — *B.* Beim Destillieren von Pinakon mit verdünnter Schwefelsäure [einfachster Fall der „Pinakolin-Umlagerung", vgl. S. 464] (FITTIG, *A.* 114, 56). Aus wasserfreiem Pinakon und konz. Schwefelsäure bei 0° (SCHOLL, BORN, *B.* 28, 1364 Anm. 1; vgl. auch DELACRE, *C.* 1906 II, 496). Entsteht aus Pinakon beim 12-stündigen Erhitzen mit der 10fachen Menge Wasser und dem halben Gewicht Oxalsäure oder beim 3—4-stündigen Kochen mit ca. 50°/$_0$igen Lösungen von Weinsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure (VORLÄNDER, *B.* 30, 2266). Beim Erhitzen von 3-Chlor-2.3-dimethylbutanol-(2) mit oder ohne Wasser (KRASSUSKI, *C.* 1902 II, 20). Beim Erhitzen von 2.3-Dimethyl-butadien-(1.3) $CH_2:C(CH_3)\cdot C(CH_3):CH_2$ mit Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure auf 100° (COUTURIER, *A. ch.* [6] 26, 491). Beim Destillieren des salpetrigsauren 2.3-Diamino-2.3-dimethyl-butans in wäßr. Lösung (BEWAD, *B.* 39, 1235; *C.* 1907 I, 231). Durch Einw. von Aceton auf Magnesiumamalgam und Erhitzen des trocknen Reaktionsproduktes im CO_2-Strom auf 250—300°, neben Wasser, Mesityloxyd und Isopropylalkohol (COUTURIER, MEUNIER, *C. r.* 140, 722; *Bl.* [3] 33, 456). Aus $Zn(CH_3)_2$ und dem Chlorid der Trimethylessigsäure (BUTLEROW, *A.* 174, 125). Aus 2.2-Dimethyl-3-nitrobutan durch Behandlung mit einer Lösung von Zinnchlorid in überschüssiger Salzsäure (MARKOWNIKOW, *B.* 32, 1446). Durch Oxydation von Pinakolinalkohol mit Brom unter Eiskühlung (DELACRE, *Bl.* [4] 1, 458). — Über die *Darstellung* s. DELACRE, *C.* 1906 II, 496. Zur Reinigung behandelt man mehrfach fraktioniertes Pinakolin 2—3mal mit dem sauren Mercurisulfat-Reagens von DENIGÈS (50 g HgO, gelöst in einem heißen Gemisch von 200 ccm konz. Schwefelsäure und 1000 ccm Wasser) im geschlossenen Rohr bei 100°, wäscht, trocknet und fraktioniert (DELANGE, *Bl.* [4] 3, 913).

Pfefferminzartig riechende Flüssigkeit. Kp: 105° (FITTIG, *A.* 114, 58), 106° (korr.) (BU., *A.* 174, 127), 106,2° (DELANGE, *Bl.* [4] 3, 913). D^0: 0,8265 (BU., *A.* 174, 127); D^{16}: 0,7999 (FITTIG, *A.* 114, 58); $D_4^{105,5}$: 0,7217 (R. SCHIFF, *B.* 19, 562). Löslich in Wasser von 15° zu 2,44°/$_0$; die Löslichkeit wird durch die Gegenwart von Aceton bedeutend erhöht (DEL.). Absorptionsspektrum: STEWART, BALY, *Soc.* 89, 492. Verbrennungswärme für flüssiges Pinakolin bei konstantem Volum: 897,6 Cal., bei konstantem Druck: 899,1 Cal. (SUBOW, *C.* 1899 I, 586). Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] 5, 1118. Dielektrizitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 308; EGGERS, *C.* 1904 I, 1390. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] 8, 327; 9, 133. — Gibt bei der Oxydation mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung Trimethylbrenztraubensäure neben Trimethylessigsäure (GLÜCKSMANN, *M.* 10, 771). Bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und Schwefelsäure entsteht Trimethylessigsäure (FRIEDEL, SILVA, *C. r.* 76, 230; *B.* 6, 146, 826; *Bl.* [2] 19, 193; 20, 50; BUTLEROW, *A.* 170, 160). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Wasser Methyl-tert.-butylcarbinol $(CH_3)_3C\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ und α.β-Dimethyl-α.β-di-tert.-butyl-äthylenglykol $[(CH_3)_3C\cdot C(OH)(CH_3)—]_2$ (FRIEDEL, SILVA, *C. r.* 76, 227; *J.* 1873, 340). Mit PCl_5 entstehen das Chlorid $(CH_3)_3C\cdot CCl_2\cdot CH_3$, ein flüssiges Chlorid $(CH_3)_3C\cdot CCl:CH_2$ und andere Produkte (DELACRE, *C.* 1906 II, 496; *Bl.* [3] 35, 343). Geschwindigkeit der Bildung des Disulfitadditionsproduktes: STEWART, *Soc.* 87, 186. Geschwindigkeit der Oximierung: STEWART, *Soc.* 87, 410; STEWART, BALY, *Soc.* 89, 491. Gibt mit Blausäuregas oder mit einer 25°/$_0$igen wäßr. Blausäurelösung Pinakolincyanhydrin (Methyl-tert.-butylglykolsäurenitril) $(CH_3)_3C\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CN$ (HENRY, *C. r.* 143, 20). Reagiert mit Methylmagnesiumbromid unter Bildung von Pentamethyläthanol $(CH_3)_3C\cdot C(OH)(CH_3)_2$ (HENRY, *C. r.* 143, 20). Gibt mit Benzaldehyd in Gegenwart von wäßr.-alkoh. Natronlauge Benzalpinakolin $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$ (VORLÄNDER, KALKOW, *B.* 30, 2269).

Völlig pinakonfreies Pinakolin gibt mit HBr keine Fällung (VORLÄNDER, KALKOW, *B.* 30, 2269 Anm.). Reines Pinakolin gibt mit dem DENIGÈSschen Mercurisulfat-Reagens keine Fällung (DELANGE, *Bl.* [4] 3, 913). Es liefert mit Jod in Gegenwart von KOH kein Jodoform, sondern eine gelblich weiße krystallinische Verbindung vom Schmelzpunkt 68° und eine geringe Menge einer außerordentlich stechend riechenden Flüssigkeit (DEL., *Bl.* [4] 3, 914). Es gibt die LEGALsche Reaktion (DENIGÈS, *Bl.* [3] 15, 1058; DELANGE, *Bl.* [4] 3, 914).

2.2-Dimethyl-butanoxim-(3), Methyl-tert.-butyl-ketoxim, Pinakolinoxim $C_6H_{13}ON = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus Pinakolin und Hydroxylamin in etwas Alkohol (JANNY, *B.* 15, 2780). Aus $(CH_3)_3C\cdot CCl_2\cdot CH_3$ mit Hydroxylamin in wäßr.-alkoh. Lösung

(Couturier, *A. ch.* [6] 26, 452; Piloty, Stock, *B.* 35, 3097). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 74—75° (J.; Scholl, *A.* 338, 16), 77—78° (Markownikow, *B.* 32, 1448). Kp_{748}: 171,6° (M.). Fast unlöslich in kaltem Wasser (Scholl, Born, *B.* 28, 1364); sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther, Benzol und Chloroform (J.). Ist mit Wasserdampf (J.) und mit Alkoholdampf (Sch., B.) sehr leicht flüchtig. — Gibt in Äther mit flüssigem Stickstofftetroxyd Pinakolinnitrimin (s. u.) neben wenig 3.3-Dinitro-2.2-dimethyl-butan (s. S. 151) (Scholl, *A.* 338, 20; vgl. Scholl, Born, *B.* 28, 1364). Bei der Einw. von PCl_5 entsteht infolge Beckmannscher Umlagerung Acetyl-tert.-butylamin $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_3)_3$ (Scholl, *A.* 338, 16).

Pinakolinnitrimin $C_6H_{12}O_2N_2$. Hat nach Scholl (*A.* 338, 1; 345, 363) die Konstitution $(CH_3)_3C\cdot C(CH_3):N\cdot NO_2$, nach Angelucci (*A.* 341, 172; *G.* 35 II, 398; 36 I, 627) die Konstitution $(CH_3)_3C\cdot C(CH_3):N\cdot O\cdot N:O$. Die Salze haben nach Scholl (*A.* 338, 7) die Konstitution $(CH_3)_3\cdot C\cdot C(:CH_2)\cdot \underset{\diagdown O \diagup}{N \cdot N}\cdot O\cdot Me$. — *B.* Man löst Pinakolinoxim in der 10fachen Menge absol. Äthers, versetzt mit dem gleichen Gewicht flüssigen Stickstofftetroxyds und fraktioniert nach 18 Stunden (Scholl, *A.* 338, 20). — Öl. Kp_{10}: 81—83° (Sch., Born, *B.* 28, 1365); Kp_{12}: 80,5—81° (Sch., *A.* 338, 21). Unlöslich in kalten wäßr. Alkalien (Sch., *A.* 338, 23). Geht beim Erhitzen mit konz. wäßr. Kalilauge oder beim Zusammenbringen mit alkoholischen Alkalien in die entsprechenden Salze über (Sch., *A.* 338, 23). — Liefert mit Brom in Eisessig 4.4-Dibrom-2.2-dimethyl-butanon-(3) (Sch., *A.* 368, 24). Gibt mit Hydroxylamin in wäßr.-alkoh. Lösung auf dem Wasserbade Pinakolinoxim (Sch., B., *B.* 28, 1365), desgleichen bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther (Sch., *A.* 338, 25). — $NaC_6H_{11}O_2N_2$. *B.* Aus Pinakolinnitrimin und Natriumäthylat (Scholl, *A.* 338, 26). Hygroskopische Nadeln. Schmilzt, rasch erhitzt, bei anscheinend ziemlich hoher Temperatur, um sich gleich darauf unter Feuererscheinung zu zersetzen. Sehr leicht löslich in Wasser. Wird durch Wasser unter Bildung von Pinakolinnitrimin zersetzt. Gibt mit Methyljodid in Methylalkohol das N-Methylderivat $(CH_3)_3C\cdot C(:CH_2)\cdot N(CH_3)\cdot NO_2$. — $KC_6H_{11}O_2N_2$. Hygroskopische Nadeln (Sch.). — $AgC_6H_{11}O_2N_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz in absol. Alkohol mittels $AgNO_3$ in Wasser (Sch.). Grauweißer Niederschlag, gibt mit Methyljodid in absol. Äther das O-Methylderivat $(CH_3)_3\cdot C\cdot C(:CH_2)\cdot \underset{\diagdown O \diagup}{N \cdot N}\cdot O\cdot CH_3$.

Alkyl- und Acylderivate des Pinakolinnitrimins $(CH_3)_3C\cdot C(:CH_2)\cdot N(R)\cdot NO_2$ und $(CH_3)_3C\cdot C(:CH_2)\cdot \underset{\diagdown O \diagup}{N - N}\cdot O\cdot R$ s. Syst. No. 395.

4.4-Dichlor-2.2-dimethyl-butanon-(3), **δ.δ-Dichlor-γ-oxo-β.β-dimethyl-butan, Dichlorpinakolin** $C_6H_{10}OCl_2 = (CH_3)_3C\cdot CO\cdot CHCl_2$. Zur Konstitution vgl. Wittorf, *C.* 1900 II, 29. *B.* Beim Einleiten von Chlor in gekühltes Pinakolin (Fittig, *A.* 114, 60). Bei der Einw. von unterchloriger Säure auf Trimethylallylen (Wittorf, *C.* 1900 II, 29). — Heftig riechende Nadeln. F: 51° (Fi.; W.). Kp: 178° (Fi.). In kaltem Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol (Fi.). — Kochende Kalilauge ist ohne Einwirkung (Fi.).

4.4-Dibrom-2.2-dimethyl-butanon-(3), Dibrompinakolin $C_6H_{10}OBr_2 = (CH_3)_3C\cdot CO\cdot CHBr_2$. *B.* Aus Trimethylallylen und unterbromiger Säure (Wittorf, *C.* 1900 II, 29). Aus Pinakolinnitrimin in Eisessig durch Brom (Scholl, *A.* 338, 24). — Krystalle (aus Alkohol). F: 74—75,5° (W.), 74,5° (Sch.). — Beim Erhitzen mit K_2CO_3-Lösung entsteht Trimethyläthylidenmilchsäure (W.).

12. Derivat eines *Aldehyds* $C_6H_{12}O$ *unbekannter Konstitution.*

Aldehyd $C_6H_9OCl_3$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf Acetaldehyd; ist daher ein Nebenprodukt der Darstellung von Butyrchloral (Pinner, *B.* 10, 1052). — Flüssig. Kp: 212—214°. Unlöslich in Wasser. — Wird von rauchender Salpetersäure zu einer Säure $C_6H_9O_2Cl_3$ oxydiert. Zerfällt durch starke Basen nach der Gleichung: $C_6H_9OCl_3 + 2NaOH = C_5H_6Cl_2 + NaCl + NaCHO_2 + H_2O$. Verbindet sich nicht mit Wasser oder Blausäure.

7. Oxo-Verbindungen $C_7H_{14}O$.

1. ***Heptanal, α-Oxo-heptan, Önanthaldehyd, Önanthol*** $C_7H_{14}O = CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot CHO$. *B.* Neben Undecylensäure bei der Destillation von Ricinusöl (Bussy, *C. r.* 21, 84; *A.* 60, 246). Neben n-Capronsäure, Önanthsäure und Alkoholen beim Einleiten von Luft in Ricinusöl bei 160° (Chem. Fabr. Flörsheim, D. R. P. 167137; *C.* 1906 I, 796). Bei der Destillation von ricinolsaurem Natrium (Städeler, *J. pr.* [1] 72, 242). Neben Undecylensäureester bei zweimaliger Destillation von Ricinolsäuremethyl- oder -äthylester unter normalem

Druck (HALLER, *C. r.* **144**, 466). Beim Ranzigwerden der Fette und der Ölsäure (SCALA, *C.* **1898** I, 439). — *Darst.* Man destilliert Ricinusöl unter sehr schwachem Druck und rektifiziert das Destillat mehrmals im luftverdünnten Raum (KRAFFT, *B.* **10**, 2035); Ausbeute 12% des angewandten Öles (JOURDAN, *A.* **200**, 102). Weniger zweckmäßig (s. KRAFFT) ist die Destillation des Ricinusöles bei gewöhnlichem Luftdruck (ERLENMEYER, SIGEL, *A.* **176**, 342; vgl. SCHIFF, *Z.* **1870**, 77). Zur Reinigung des Önanthols dient seine Verbindung mit Natriumdisulfit (BERTAGNINI, *A.* **85**, 279; ERLENMEYER, SIGEL).

Physikalische Eigenschaften. Stark lichtbrechende Flüssigkeit von durchdringendem aromatischem Geruch. Kp: 152,2—153,2° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **45**, 477); Kp_{760}: 155°; Kp_{36}: 79,3°; $Kp_{30,35}$: 73,2°; Kp_{41}: 66,9°; $Kp_{24,3}$: 58°; $Kp_{9,96}$: 44,4° (KAHLBAUM, Siedetemperatur und Druck [Leipzig 1885], S. 92); $Kp_{747,5}$: 154,2—154,5° (BRÜHL, *A.* **203**, 28); Kp_{750}: 149° bis 150° (ERLENMEYER, SIGEL, *A.* **176**, 342); Kp_{18}: 62° (SCHLOTTERBECK, *B.* **40**, 481); Kp_{10}: 42—43° (SEMMLER, *B.* **42**, 1161). D^{15}_{15}: 0,82264; D^{30}_{30}: 0,81578 (PERKIN, *Soc.* **45**, 477); D^{17}: 0,827 (BOUIS, *J.* **1855**, 524); D^{20}: 0,8250 (SEMMLER, *B.* **42**, 1161); D^{20}_{4}: 0,8495 (BRÜHL, *A.* **203**, 28). n_{α}^{20}: 1,42339; n_{D}^{20}: 1,42571; n_{γ}^{20}: 1,43514 (BRÜHL); n_D: 1,41655 (SEMMLER). Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 325.

Chemisches Verhalten. Önanthol gibt bei der Oxydation mit Chromsäuremischung Önanthsäure (GRIMSHAW, SCHORLEMMER, *A.* **170**, 141), desgl. mit Salpetersäure (1 Vol. Säure [D: 1,4] und 2 Vol. Wasser) (KRAFFT, *B.* **15**, 1717), mit alkalischer Permanganatlösung (FOURNIER, *Bl.* [4] **5**, 921), mit schmelzendem Ätzkali (TILLEY, *A.* **67**, 109). Erhitzt man Önanthol mit gelbem Schwefelammon auf 300°, so entsteht Önanthsäureamid (WILLGERODT, *B.* **21**, 535). Bei der Oxydation mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,23 entsteht etwas Önanthsäurenitril (HELL, KITROSKY, *B.* **24**, 983). Beim Kochen mit der 4fachen Menge Salpetersäure vom spez. Gew. 1,12 entstehen Önanthsäure, Hydroxylamin und α.α-Dinitrohexan (PONZIO, *J. pr.* [2] **53**, 431). Bei der Einw. von Ozon entsteht das Peroxyd $C_7H_{14}O_3$ (HARRIES, LANGHELD, *A.* **343**, 353; vgl. HARRIES, *A.* **343**, 319). — Die Reduktion des Önanthols mit Natriumamalgam in eisessigsaurer Lösung führt zu Heptylalkohol und 6-Methylol-tridecen-(6) $C_{14}H_{28}O$ (PERKIN, *Soc.* **43**, 67; *B.* **16**, 1029); die Behandlung des Önanthols mit Natrium in ätherischer Lösung gibt Heptylalkohol, Önanthsäure, 6-Methylal-tridecan $C_{14}H_{28}O$ und einen Aldehyd $C_{21}H_{40}O$ (Syst. No. 90) (PERKIN, *Soc.* **43**, 69; *B.* **16**, 1029). — Bei der Einw. von verd. alkoholischer Kalilauge (mit $1^1/_2$% KOH) auf Önanthol entstehen Önanthsäure, 6-Methylal-tridecen-(6) $C_{14}H_{26}O$, die entsprechende Säure $C_{14}H_{26}O_2$, 6-Methylal-8.10-dipentyl-heptadecatrien-(6.8.10) $C_{28}H_{50}O$, sowie höhere Kondensationsprodukte (PERKIN, *B.* **15**, 2803; **16**, 210; vgl. WILLIAMSON, *A.* **61**, 39; TILLEY, *A.* **67**, 109). Bleibt Önanthol einige Wochen mit ungelöschtem Kalk stehen, so entstehen Heptylalkohol, Önanthsäure, Kohlenwasserstoffe C_7H_{14} (Kp: 95—100°), C_8H_{16} (Kp: 122—125°), C_9H_{18} (Kp: 144—146°; D^{24}: 0,757) und Önanthon $C_{13}H_{26}O$ (FITTIG, *A.* **117**, 76). Bei Einw. von Aluminiumäthylat entsteht als Hauptkondensationsprodukt Önanthsäure-heptylester (TISCHTSCHENKO, ALEXANDROW, *C.* **1906** II, 1554). Über Polymerisation des Önanthols zu Polyönanthaldehyd s. S. 697. — Chlor erzeugt mit Önanthol ein dickflüssiges, nicht unzersetzt flüchtiges Öl von der Zusammensetzung $C_7H_{11}OCl_3$ (WILLIAMSON, *A.* **61**, 44). Die Jodierung des Önanthols liefert Jodönanthol (CHAUTARD, *A. ch.* [6] **16**, 170). Phosphorpentachlorid gibt mit Önanthol Önanthylidenchlorid (LIMPRICHT, *A.* **103**, 81; vgl. WELT, *B.* **30**, 1496), PCl_3Br_2 liefert Önanthylidenbromid (BRUYLANTS, *B.* **8**, 407). — Erwärmt man feuchtes Önanthol mit etwas Chlorzink auf dem Wasserbade, so bildet sich 6-Methylal-tridecen-(6) $C_{14}H_{26}O$ neben höheren Kondensationsprodukten (PERKIN, *B.* **15**, 2806). — Önanthol verbindet sich mit Natriumdisulfit (BERTAGNINI, *A.* **85**, 279) und mit unterphosphoriger Säure (VILLE, *A. ch.* [6] **23**, 312, 320). Mit wäßr. Ammoniak bildet es Önanthaldehydammoniak (S. 697) (ERLENMEYER, SIGEL, *A.* **176**, 343), mit trocknem Ammoniakgas Triönanthylidendiamin (S. 697) (H. SCHIFF, *A. Spl.* **3**, 367). Önanthol reagiert mit einer Lösung von Isohydroxylharnstoff, hergestellt durch Umsetzung von Kaliumcyanat und salzsaurem Hydroxylamin in eiskaltem Wasser, unter Bildung von $CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot\underset{\smile O \smile}{CH—N}\cdot CO\cdot NH_2$ (CONDUCHÉ, *A. ch.* [8] **13**, 54). — Mit 1%iger alkoholischer Salzsäure entsteht aus Önanthol Önanthol-diäthylacetal (E. FISCHER, GIEBE, *B.* **30**, 3054). Kondensation mit Formaldehyd und Kalkmilch: VAN MARLE, TOLLENS, *B.* **36**, 1347. Önanthol addiert Blausäure zu α-Oxycaprylsäurenitril $CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CN$ (ERLENMEYER, SIGEL, *A.* **177**, 103). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat werden α-Acetoxy-heptylen $CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH:CH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ und Önanthol-diacetat gebildet (SEMMLER, *B.* **42**, 1161). Durch Erhitzen von Önanthol mit Benzoylchlorid entsteht α-Benzoxy-heptylen (LEES, *Soc.* **83**, 153). — Önanthol gibt mit α-Bromisobuttersäureester und Zink β-Oxy-α.α-dimethylpelargonsäureester $C_6H_{13}\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (BARILOWICZ, Ж. **28**, 360). — Einw. von Önanthol auf Harnstoff: H. SCHIFF, *C. r.* **65**, 801. Reaktion mit Thioharnstoff: H. SCHIFF, *B.* **11**, 833. — Önanthol gibt mit Diazomethan in Äther Methylhexylketon (SCHLOTTERBECK, *B.* **40**, 479).

Önanthol gibt mit fuchsin-schwefliger Säure eine rote bis violette Farbreaktion (H. SCHIFF, *C. r.* **64**, 182).

Önantholhydrat $C_7H_{14}O + {}^1/_2H_2O$. *B.* Önanthol wird mit Wasser längere Zeit einer niedrigen Temperatur ausgesetzt (BUSSY, *A.* **60**, 247). — Farblose Krystalle, die sich oberhalb 5—6° zersetzen.

Polyönanthaldehyd $(C_7H_{14}O)_4 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH(C_5H_{11})\cdot CH(OH)\cdot CH(C_5H_{11})\cdot CH(OH)\cdot CH(C_5H_{11})\cdot CHO$ (?). *B.* Beim Behandeln von Önanthol mit K_2CO_3 (BRUYLANTS, *B.* **8**, 415). — *Darst.* Man erwärmt 100 g Önanthol mit 20 g trockner Pottasche 5—6 Stunden lang auf 40—45°, wäscht das Produkt mit Wasser von 70° und bringt das erhaltene Öl über H_2SO_4. Die erstarrte Masse wird abgesogen, abgepreßt und durch Anfeuchten mit Äther und Abpressen gereinigt (PERKIN, *Soc.* **43**, 80; *B.* **16**, 1033). — Krystalle. F: 52—53°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, CS_2, Ligroin usw., krystallisiert aber aus diesen Lösungen nicht aus. Dissoziation in verschiedenen Lösungsmitteln: VANDENBERGHE, *C.* **1904** II, 870. — Zersetzt sich oberhalb 115° und zerfällt bei der Destillation in Önanthol, Wasser, den Aldehyd $C_{14}H_{26}O$ und das Kondensationsprodukt $C_{28}H_{54}O_3$ (s. u.); die Zersetzung erfolgt hauptsächlich nach der Gleichung: $(C_7H_{14}O)_4 = 2C_7H_{14}O + C_{14}H_{26}O + H_2O$. Reduziert sehr leicht ammoniakalische Silberlösung. Liefert bei der Reduktion mit Essigsäure und Natrium Heptylalkohol und ein bei 297—300° siedendes Öl $C_{21}H_{44}O_2$, das bei —20° nicht erstarrt und sich nicht direkt mit Brom verbindet. Polyönanthaldehyd nimmt direkt kein Brom auf (P.).

Nach BUSSY (*J. pr.* [1] **37**, 96) liefert konz. Salpetersäure bei 0° mit Önanthol eine polymere krystallisierte Form („Metönanthol"). Diese siedet über 230°, löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol und wird von Ätzkali bei Zimmertemperatur nicht angegriffen.

Kondensationsprodukt $C_{28}H_{54}O_3$. *B.* Entsteht in kleiner Menge beim langsamen Destillieren von Polyönanthaldehyd (PERKIN, *Soc.* **43**, 82; *B.* **16**, 1034; BORODIN, *B.* **5**, 481; **6**, 982). — Gelbliches, unangenehm riechendes Öl, das bei —10° nicht erstarrt. Kp_{50}: 330—340° (P.). Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Nimmt direkt 2 At. Brom auf (P.).

Önanthperoxyd $C_7H_{14}O_2 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH:O:O$. *B.* Bei der Einw. von Ozon auf Önanthol in Chloroformlösung unter Kühlung (HARRIES, LANGHELD, *A.* **343**, 353). — Flüssigkeit von Ozonidgeruch. D^0: 0,9081. n^0: 1,42876. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig. — Beim Stehen bildet sich unter Selbsterwärmung Önanthsäure, mit Natronlauge das Natriumsalz der Säure. Gibt beim Schütteln mit Wasser unter Rückbildung von Önanthol die H_2O_2-Reaktion. Spaltet mit verd. Schwefelsäure Sauerstoff ab.

Önanthol-diäthylacetal $C_{11}H_{24}O_2 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Stehenlassen von Önanthol mit 1%iger alkoholischer Salzsäure; Ausbeute 70% d. Th. (FISCHER, GIEBE, *B.* **30**, 3054). Durch Stehenlassen von in Alkohol gelöstem Önanthol mit salzsaurem Formiminoäther in der Kälte (CLAISEN, *B.* **31**, 1014). — Wasserhelles Öl von angenehmem Geruch (CL.). Kp_{774}: 204—205° (korr.) (F., G.); Kp: 200—202° (CL.). D^{17}: 0,836 (F., G.).

Önantholschweflige Säure $C_7H_{16}O_4S = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot O\cdot SO_2H$. *B.* Man leitet schweflige Säure in eine wäßrige Suspension von Önanthol (MENDELEJEW, *A.* **110**, 243). — In freiem Zustande nur in Lösung bekannt. Sehr unbeständig. — $NaC_7H_{15}O_4S + H_2O$. *B.* Bildet sich beim Schütteln von Önanthol mit Natriumdisulfit (BERTAGNINI, *A.* **85**, 278). Krystallisiert aus Weingeist in Blättchen. Die Lösung gibt mit $BaCl_2$ einen Niederschlag $Ba(C_7H_{15}O_3S)_2$ (MENDELEJEW, *A.* **110**, 241).

Äthyläther des Önanthol-hydrochlorids, Äthyl-[α-chlorheptyl]-äther $C_9H_{19}OCl = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Man sättigt eine Lösung von Önanthol in Alkohol mit Chlorwasserstoff (SCHIFF, *Z.* **1870**, 74). — Öl. Unlöslich in Wasser. — Wird durch warmes Wasser zersetzt und liefert bei der Destillation: H_2O, HCl, C_2H_4, C_2H_5Cl, einen Aldehyd $C_{14}H_{26}O$ (Kp: 240°), C_7H_{14} (Kp: 90—100°), $C_{14}H_{28}$ (Kp: 240—260°), $C_{14}H_{22}$ (Kp: 320° bis 330°) und $(C_7H_{10})_n$ (Rückstand bei 320°).

Önanthol-ammoniak $C_7H_{17}ON = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot NH_2$. *Darst.* 150 g wäßriges Ammoniak (spez. Gew.: 0,89) werden allmählich unter Abkühlen mit 80 g Önanthol versetzt; die abgeschiedene Ölschicht wird über H_2SO_4 getrocknet (ERLENMEYER, SIGEL, *A.* **176**, 343). — Flüssigkeit. — Liefert mit Blausäure die Nitrile $C_6H_{13}\cdot CH(NH_2)\cdot CN$ und $[C_6H_{13}\cdot CH(CN)]_2NH$ (ERLENMEYER, SIGEL, *A.* **177**, 116).

Triönanthyliden-diamin, Hydrönanthamid $C_{21}H_{42}N_2 = C_6H_{13}\cdot CH:N\cdot CH(C_6H_{13})\cdot N:CH\cdot C_6H_{13}$. *B.* Man leitet trocknes Ammoniak in wasserfreies Önanthol (H. SCHIFF, *A. Spl.* **3**, 367). — Öl. Kp: über 400°. — Reduziert Silberlösung beim Erwärmen. Verbindet sich nicht mit Säuren. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser entsteht Triönanthoxal-

din $C_{21}H_{41}ON$ und beim Erhitzen mit Wasser auf 120—130° **Tetrönanthoxaldin** $C_{28}H_{53}ON$. Beides sind gelbe, in Wasser unlösliche Öle, die sich nicht mit Säuren verbinden (SCHIFF, *A. Spl.* 6, 24).

Heptanoxim-(1), Önanthaldoxim $C_7H_{15}ON = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus Hydroxylamin und der berechneten Menge Önanthol in verd. alkoholischer Lösung (WESTENBERGER, *B.* 16, 2992). — Große Tafeln aus Alkohol (W.). F: 57—58° (PONZIO, *J. pr.* [2] 53, 432 Anm.), 55,5° (BOURGEOIS, DAMBMANN, *B.* 26, 2860). Kp: 195° (W.); Kp_{14}: 100,5° (B., D.). $D^{14,6}$: 0,8583 (DUTOIT, FATH, *C.* 1904 I, 256); D^{n}_{4}: 0,8341 (EIJKMAN, *R.* 12, 180). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (W.). n_D: 1,43070 (DUTOIT, FATH). Molekulares Brechungsvermögen: EIJKMAN, *R.* 12, 180. Oberflächenspannung, Viscosität: DUTOIT, FATH. — Alkylierungsgeschwindigkeit: GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* 14, 581. Önanthaldoxim gibt bei der Destillation mit PbO Önanthsäurenitril (BOESCHE, *B.* 39, 2503), desgl. bei der Behandlung mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (LACH, *B.* 17, 1572). Die Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei 200—210° liefert 14 Tle. Aminoheptan, 5 Tle. Diheptylamin und 1 Tl. Triheptylamin (MAILHE, *C. r.* 140, 1692; *Bl.* [3] 33, 963; SABATIER, M., *A. ch.* [8] 16, 102). Verhalten gegen Kupferbromür: COMSTOCK, *Am.* 19, 490. Eisenchlorid gibt mit der wäßr. Lösung von Önanthaldoxim eine Rosafärbung (WESTENBERGER). — $(C_7H_{15}ON)_2+AgNO_3$. *B.* Durch Fällen einer alkoholischen Önanthaldoximlösung mit $AgNO_3$ (W.). Niederschlag, löslich in heißem Wasser.

Önanthaldoxim-O-methyläther $C_8H_{17}ON = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH:N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man löst Önanthaldoxim in CH_3I und läßt Ag_2O einwirken (IRVINE, MOODY, *Soc.* 93, 102). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{15}: 65—66°. $D^{19,4}_{4}$: 0,8384 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 218). $n^{19,4}_{\alpha}$: 1,42198; $n^{19,4}_{D}$: 1,42431; $n^{19,4}_{\gamma}$: 1,43578 (BRÜHL).

Önanthaldoxim-O-äthyläther $C_9H_{19}ON = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH:N\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Önanthaldoxim, Natriumäthylat und C_2H_5I (WESTENBERGER, *B.* 16, 2993). — Flüssig. Kp: 185° bis 187°.

Tetrakis-[α-oxy-n-heptyl]-phosphoniumjodid $C_{28}H_{60}O_4IP = [CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)]_4PI$. *B.* Durch Zusammenbringen von Phosphoniumjodid mit Önanthol bei 0° (GIRARD, *A. ch.* [6] 2, 40). — Tafeln. F: 120—122°. Unlöslich in Wasser und in kaltem Chloroform, wenig löslich in Äther, sehr leicht in Alkohol.

α-Oxy-n-heptyl-unterphosphorige Säure, α-Oxyönanthyl-unterphosphorige Säure $C_7H_{17}O_3P = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot PHO\cdot OH$. *B.* Bei zweitägigem Erhitzen von 20 g Önanthol mit einer Lösung von 46,5 g H_3PO_2 in 126 ccm H_2O und 40 ccm 90%igem Alkohol auf 85—90° im CO_2-Strome. Man verjagt den Alkohol durch Erhitzen im CO_2-Strome, gibt dann das 15—20fache Vol. Wasser hinzu und fällt durch Bleizucker; der Niederschlag wird durch H_2S zersetzt, die wäßr. Lösung eingeengt und mit Äther ausgeschüttelt (VILLE, *A. ch.* [6] 23, 320). — Dünne Tafeln (aus Äther). F: 55—57°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, weniger in $CHCl_3$. — Zersetzt sich oberhalb 120° zu PH_3, Önanthol usw. Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Bleibt beim Kochen mit Kalilauge unverändert. — $Ba(C_7H_{16}O_3P)_2$. Mikroskopische Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Oxyisopropyl-[α-oxy-heptyl]-unterphosphorige Säure $C_{10}H_{23}O_4P = (CH_3)_2C(OH)\cdot PO_2H\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Önanthol auf Oxyisopropyl-unterphosphorige Säure $(CH_3)_2C(OH)\cdot PHO\cdot OH$ (MARIE, *C. r.* 138, 1708; *A. ch.* [8] 3, 420). — Blättchen. F: 131°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Äther, löslich in Alkohol und Aceton.

[Oxy-sek.-butyl]-[α-oxy-n-heptyl]-unterphosphorige Säure $C_{11}H_{25}O_4P = (CH_3)(C_2H_5)C(OH)\cdot PO_2H\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Önanthol auf Oxy-sek.-butyl-unterphosphorige Säure $(CH_3)(C_2H_5)C(OH)\cdot PHO\cdot OH$ (MARIE, *C. r.* 138, 1708; *A. ch.* [8] 3, 421). — F: 147°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Äther, löslich in Alkohol und Aceton.

Bis-[α-oxy-n-heptyl]-unterphosphorige Säure $C_{14}H_{31}O_4P = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot PO(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Bei zweitägigem Erhitzen von 30 g Önanthol mit einer Lösung von 9 g H_3PO_2 in 25 ccm H_2O und 30 ccm Alkohol auf 95° (im CO_2-Strome). Man fügt das gleiche Volum Wasser hinzu, verjagt durch Erhitzen im CO_2-Strome auf 100° den Alkohol und fällt den Rückstand durch das 10—15fache Vol. Wasser; der (mit Wasser gewaschene) Niederschlag wird wiederholt in verd. Kalilauge gelöst und mit Salzsäure gefällt (VILLE, *A. ch.* [6] 23, 312). — Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Abscheidung von PH_3, Önanthol usw. gegen 160°. Unlöslich in Äther, $CHCl_3$ und CS_2, sehr schwer löslich in Wasser, leicht in siedendem Alkohol. Zerfällt, mit verdünnter Schwefelsäure auf 135° erhitzt, in Önanthol und H_3PO_2. — $KC_{14}H_{30}O_4P+4H_2O$. Blättchen (aus Alkohol). — $Ba(C_{14}H_{30}O_4P)_2+3H_2O$. Nädelchen. — $Pb(C_{14}H_{30}O_4P)_2+3H_2O$. Krystallkörner. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

α-Oxy-n-heptyl-phosphinsäure, α-Oxyönanthyl-phosphinsäure $C_7H_{17}O_4P = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot PO(OH)_2$. *B.* Durch Einw. von PCl_3 auf Önanthol (Fossek, *M.* 7, 27). — Monoklin-prismatische (Zepharovich, *M.* 7, 28; *Z. Kr.* 15, 232) Krystalle (aus Wasser). Erweicht bei 165° und schmilzt bei 185°. — $CaC_7H_{15}O_4P$. Unlöslich in heißem Wasser, schwer löslich in kaltem.

2-Jod-heptanal-(1), Jod-önanthol $C_7H_{13}OI = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CHI\cdot CHO$. *B.* Bei 14-tägigem Stehen von 75 ccm Önanthol mit 100 ccm Alkohol (von 95%), 50 g Jod und 20 g HIO_3 (Chautard, *A. ch.* [6] 16, 170). — Flüssigkeit von heftigem Geruch. D^{20}: 2,31. — Jodönanthol wird durch Licht, Wärme, Alkalien und Mineralsäuren zersetzt. Salpetersäure oxydiert in der Wärme zu Önanthsäure. Cyansilber liefert Cyan-önanthol, Rhodansilber Rhodan-önanthol.

Verbindung $C_{14}H_{28}OS = C_6H_{13}\cdot CH\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{S}\!>\!CH\cdot C_6H_{13}$ (?); s. Syst. No. 2668.

2. ***Heptanon-(2), β-Oxo-heptan, Methyl-n-amyl-keton*** $C_7H_{14}O = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CO\cdot CH_3$. *V.* Im Nelkenöl (Schimmel & Co., Bericht April 1897, 50; *C.* 1902 I, 1059). Im Ceylonzimtöl (Schimmel & Co., *C.* 1902 I, 1059; D. R. P. 134789; *C.* 1902 II, 1486; Walbaum, Hüthig, *J. pr.* [2] 66, 48; Dakin, *C.* 1908 I, 1259). — *B.* Man behandelt Heptin-(1) mit Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 + 1 Vol. Wasser) (Béhal, *A. ch.* [6] 15, 270). Man erhitzt 1 Tl. Heptin-(1) oder Heptin-(2) 3 Stunden mit 5 Tln. Wasser auf 325° (Desgrez, *A. ch.* [7] 3, 228, 233), oder man erhitzt die Heptine mit Essigsäure auf 280° und zerlegt die Reaktionsprodukte mit Wasser (Béhal, Desgrez, *C. r.* 114, 1075). Aus 2-Nitroheptan bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure (Konowalow, Ж. 25, 487). Durch Oxydation von Methyl-n-amyl-carbinol mit CrO_3 (Schorlemmer, *A.* 161, 279; Masson, *C. r.* 149, 630). Man oxydiert caprylsaures Ammonium mit H_2O_2 (Dakin, *C.* 1908 I, 1259). Man erhitzt β-Alkoxy-β-n-amyl-acrylsäure oder α-Alkoxy-α-n-amyl-äthylen mit verd. Schwefelsäure (Moureu, *C. r.* 138, 287; *Bl.* [3] 31, 522). Man kocht n-Amylpropiolsäure mit wäßr. Kalilauge (Moureu, Delange, *Bl.* [3] 29, 674). — Flüssigkeit von durchdringendem Fruchtgeruch (Schimmel & Co., *C.* 1897 I, 992). Kp_{763}: 151—152° (Béhal, *A. ch.* [6] 15, 270); Kp_{760}: 149,5—150° (Moureu, Delange, *Bl.* [3] 29, 674); Kp_{21}: 111° (M., D., *Bl.* [3] 25, 422). D^0: 0,8366 (Béhal, *A. ch.* [6] 15, 271), 0,8346 (M., D., *Bl.* [3] 29, 674); D^{15}: 0,8223 (Schimmel & Co., *C.* 1902 I, 1059). — Wird von Chromsäure zu Essigsäure und Valeriansäure oxydiert (Schorlemmer, *A.* 161, 279; Béhal, *A. ch.* [6] 15, 271). — Verbindung $C_7H_{14}O + NaHSO_3$. Tafeln aus 90%igem Alkohol (Béhal, *A. ch.* [6] 15, 271).

3. ***Heptanon-(3), γ-Oxo-heptan, Äthyl-n-butyl-keton*** $C_7H_{14}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben Heptanon-(2) bei 3-stdg. Erhitzen von Heptin-(2) mit 5 Tln. Wasser auf 325° (Desgrez, *A. ch.* [7] 3, 235). Aus Zinkdiäthyl und n-Valerylchlorid (Ponzio, de Gaspari, *G.* 28 II, 272). — $Kp_{742,9}$: 147—148° (P., de G.). Spezifische magnetische Empfindlichkeit: Pascal, *C. r.* 149, 343. — Liefert bei der Oxydation mit HNO_3 Acetylvaleryl und Propionylbutyryl (als Dioxime isoliert) neben Dinitrobutan und Dinitroäthan (Fileti, Ponzio, *G.* 28 II, 263). Gibt mit Amylnitrit die isomeren Isonitrosoketone $C_4H_9\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$ und $C_3H_7\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot C_2H_5$ (P., de G.). Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit (Desgrez, *A. ch.* [7] 3, 235).

4. ***Heptanon-(4), δ-Oxo-heptan, Di-n-propyl-keton, Butyron*** $C_7H_{14}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Destillation von Calciumbutyrat (Chancel, *A.* 52, 295; vgl. dazu: Friedel, *A.* 108, 125; Limpricht, *A.* 108, 183). Durch Überleiten von n-Buttersäure über Calciumcarbid bei 285° (Haehn, *B.* 39, 1704; *Ar.* 244, 238), über Zinkstaub bei 330° (infolge Zers. des zunächst gebildeten Zinksalzes), über fein verteiltes Cadmium bei 270—280° oder über gefälltes und getrocknetes ZnO oder CdO bei 400° bezw. 370° (Mailhe, *Ch. Z.* 33, 242, 253; *Bl.* [4] 5, 619, 621; vgl. Senderens, *C. r.* 149, 214; *Bl.* [4] 5, 911), über wasserfreie Thorerde ThO_2 bei 380—420°, über UO_2 und U_3O_8 (Senderens, *C. r.* 148, 929; 149, 213; *Bl.* [4] 5, 483, 917). Bei der Oxydation von Dipropylcarbinol (Schtscherbakow, Ж. 13, 346). Bei Einw. von Zinkdipropyl auf Butyrylchlorid (Sch.). Beim Erwärmen von Butyrylchlorid mit $FeCl_3$ und Zerlegen des Reaktionsproduktes mit Wasser (Hamonet, *Bl.* [2] 50, 358). Man löst Äthylpropylacetylen bei 0° in konz. Schwefelsäure, neutralisiert mit Soda und destilliert mit Wasserdampf (Béhal, *A. ch.* [6] 15, 416). — Flüssigkeit von durchdringendem Geruch und brennendem Geschmack (Chancel, *A.* 52, 296). Kp: 144° (Chancel), 142—144° (Hamonet, *Bl.* [2] 50, 358), 141—142,5°

(SCHTSCHERBAKOW, Ж. 13, 346); Kp_{760}: 143,52° (LUGININ, *A. ch.* [7] 13, 331). D^0: 0,831 (BÉHAL, *A. ch.* [6] 15, 416); $D_{14,5}^{14,5}$: 0,8210; D_{20}^{20}: 0,7804 (PERKIN, *Soc.* 69, 1272); $D_4^{23,1}$: 0,8206 (EIJKMAN, *R.* 12, 172); D^{20}: 0,820 (KURTZ, *A.* 161, 207); $D_4^{21,7}$: 0,8160 (BRÜHL, *J. pr.* [2] 50, 141). n_α^{15}: 1,40818; n_β^{15}: 1,41538 (EIJKMAN, *R.* 12, 172); n_α^{22}: 1,40521; n_D^{22}: 1,40732; n_γ^{22}: 1,41660 (BRÜHL, *J. pr.* [2] 50, 141). Verdampfungswärme: LUGININ, *Bl.* [3] 15, 46; *A. ch.* [7] 13, 353. Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1059,4 Cal., bei konstantem Druck: 1061,1 Cal. (SUBOW, *C.* 1899 I, 586; vgl. LUGININ, *C. r.* 98, 95). Spezifische Wärme: LUGININ, *A. ch.* [7] 13, 319. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 69, 1234. Dielektrizitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 208. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] 8, 327. — Chromsäure oxydiert Dipropylketon zu Propionsäure und Buttersäure (KURTZ, *A.* 161, 207; HERCZ, *A.* 186, 261), Salpetersäure zu Heptandion-(3.4) und 1.1-Dinitropropan (CHANCEL, *C. r.* 86, 1405; FILETI, PONZIO, *J. pr.* [2] 55, 193). Die Reduktion mit Natrium bei Gegenwart von Wasser führt zum Dipropylcarbinol und dem Pinakon $C_{14}H_{30}O_2$ (KURTZ, *A.* 161, 212). Dipropylketon vereinigt sich nicht mit Natriumdisulfit und nicht mit Ammoniak. PCl_5 liefert 4.4-Dichlorheptan und Chlorheptylen (TAWILDAROW, *B.* 9, 1442), P_2O_5 gibt polymeres Heptin (TAWILDAROW). Dipropylketon liefert mit Acetanhydrid und Natriumacetat im Rohr bei 190—200° den Essigester der Enolform $C_3H_7\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_3):CH\cdot C_2H_5$ (HÂNCU, *B.* 42, 1054; 43, 1193; vgl. OSTROGOVICH, *B.* 43, 3186; *C.* 1910 I, 729). Kondensiert sich mit Benzaldehyd zu Benzaldipropylketon $C_3H_7\cdot CO\cdot C(C_2H_5):CH\cdot C_6H_5$ und zu Diäthyl-di-phenyl-tetrahydro-γ-pyron (VORLÄNDER, *B.* 30, 2262). Gibt mit Schwefelkohlenstoff und Ätzalkali 2.6-Disulfhydryl-3.5-diäthyl-4-keto-penthiophen (APITZSCH, *B.* 38, 2897).

Heptanon-(4)-diäthylacetal, Butyron-diäthylacetal $C_{11}H_{24}O_2 = (C_3H_7)_2C(OC_2H_5)_2$. *B.* Aus Dipropylketon, Acetiminoäther-hydrochlorid und Alkohol (HESS, D. R. P. 197804; *C.* 1908 I, 1863; REITTER, HESS, *B.* 40, 3024). — Farblose Flüssigkeit von pfefferminzartigem Geruch. Kp_{12}: 69—70°.

Heptanoxim-(4), Butyronoxim $C_7H_{15}ON = (C_3H_7)_2C:N\cdot OH$. *B.* Aus Butyron und Hydroxylamin (V. MEYER, WARRINGTON, *B.* 20, 501). Bei der Reduktion von δ-Nitroso-δ-nitro-heptan mit Hydroxylamin (BORN, *B.* 29, 98). — Flüssigkeit, im Kältegemisch nicht erstarrend (M., W.). Kp: 190—195° (M., W.); Kp_{772}: 196° (TRAPESONZJANZ, *B.* 26, 1428). D_4^{20}: 0,8924 (TR.); $D_4^{24,1}$: 0,8877 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 216). $n_\alpha^{24,1}$: 1,44456; $n_D^{24,1}$: 1,44724; $n_\gamma^{24,1}$: 1,45914 (BRÜHL); n_D^{20}: 1,4475 (TR.). — N_2O_4 erzeugt bei Gegenwart von Äther δ-Nitroso-δ-nitro-heptan (BORN, *B.* 29, 96).

3-Chlor-heptanon-(4), Propyl-α-chlorpropyl-keton, α-Chlor-dipropylketon $C_7H_{13}OCl = C_3H_7\cdot CO\cdot CHCl\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in stark gekühltes Dipropylketon (DÉMÈTRE-VLADESCO, *Bl.* [3] 6, 835). — Flüssig. Kp: 167°.

2-Brom-heptanon-(4), Propyl-β-brompropyl-keton, β-Brom-dipropylketon $C_7H_{13}OBr = C_3H_7\cdot CO\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus Propylallylketon oder aus Propylpropenylketon und konz. Bromwasserstoffsäure (BLAISE, *Bl.* [3] 33, 43). — Kp_{12}: 74—75°. — Mit heißer $KHCO_3$-Lösung entsteht Propylpropenylketon.

5. Derivat eines ***Heptanons*** $C_7H_{14}O$ mit ***unbekannter Oxo-Stellung.***

4.4-Dichlor-heptanon-(3) oder 3.3-Dichlor-heptanon-(4) $C_7H_{12}OCl_2 = C_3H_7\cdot CCl_2\cdot CO\cdot C_2H_5$ oder $C_3H_7\cdot CO\cdot CCl_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylpropylacetylen und HClO (FAWORSKI, *J. pr.* [2] 51, 558). — Flüssig. Kp_{762}: 174—178°. D^0: 1,1176; D^{21}: 1,0953. — Mit NH_3O entsteht Heptandioxim-(3.4). Bei längerem Kochen mit K_2CO_3-Lösung entsteht α.β-Diäthyl-acrylsäure $C_2H_5\cdot CH:C(C_2H_5)\cdot CO_2H$ bezw. α-Propyl-β-methyl-acrylsäure $CH_3\cdot CH:C(C_3H_7)\cdot CO_2H$.

6. ***2-Methyl-hexanon-(3), γ-Oxo-β-methyl-hexan, Propyl-isopropyl-keton*** $C_7H_{14}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Verseifen von Butyrylisobuttersäureäthylester mit siedender wäßriger 30%iger Kalilauge (BLAISE, *C. r.* 132, 479). — Flüssigkeit. Kp: 129—130°.

7. ***2-Methyl-hexanon-(4), δ-Oxo-β-methyl-hexan, Äthyl-isobutyl-keton*** $C_7H_{14}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Überleiten von CO über ein Gemenge von Natriumisovalerianat und Natriumäthylat bei 160° (GEUTHER, LOOSS, *A.* 202, 327). Aus Zinkdiäthyl und Isovalerylchlorid (WAGNER, *J. pr.* [2] 44, 274). Aus Äthylmagnesiumbromid und Isovaleriansäureamid (BÉIS, *C. r.* 137, 576). Durch Überleiten eines äqui-

molekularen Gemisches von Propionsäure und Isovaleriansäure über Thorerde ThO_2 bei 400—430° (neben Diäthyl- und Diisobutylketon) (SENDERENS, *C. r.* **149**, 996). — Flüssigkeit von pfefferminzartigem Geruch. Kp_{758}: 134,5—135°. D_4^0: 0,829; D_4^{17}: 0,815 (WAGNER). Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *C. r.* **149**, 343. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 328. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch im wesentlichen Essigsäure und Isovaleriansäure, daneben kleine Mengen von Propionsäure, Isobuttersäure und Aceton. Mit HNO_3 entstehen 2-Methylhexandion-(4.5), 5.5-Dinitro-2-methylhexanon-(4) und *a.a*-Dinitroäthan (FILETI, PONZIO, *J. pr.* [2] **55**, 199).

6-Chlor-2-methyl-hexanon-(4), *β*-Chloräthyl-isobutyl-keton $C_7H_{13}OCl = ClCH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus *β*-Chlorpropionylchlorid und Zinkdiisobutyl in Toluol (BLAISE, MAIRE, *C. r.* **142**, 216; *Bl.* [4] **3**, 268, 270). — Kp_{12}: 80°. — Liefert bei der Einw. von siedendem Diäthylanilin Isobutylvinylketon.

5.5-Dinitro-2-methyl-hexanon-(4), *a.a*-Dinitro-*a*-isovaleryl-äthan, [*a.a*-Dinitroäthyl]-isobutyl-keton $C_7H_{12}O_5N_2 = CH_3\cdot C(NO_2)_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Behandlung von Äthylisobutylketon mit HNO_3 (FILETI, PONZIO, *J. pr.* [2] **55**, 201). Aus Isonitroso-äthylisobutylketon und N_2O_4 (PONZIO, *G.* **27** I, 278). — Campherartig riechende Blätter aus Petroläther. F: 65—66°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Petroläther. — Zerfällt mit Alkali sowie beim Kochen mit Wasser oder Alkohol in Dinitroäthan und Isovaleriansäure (F., P.; P.). Mit Phenylhydrazin entsteht Isovalerylphenylhydrazin (PONZIO, *G.* **35** II, 395).

8. ***2-Methyl-hexanon-(5), ε-Oxo-β-methyl-butan, Methyl-isoamyl-keton, Isobutylaceton*** $C_7H_{14}O = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Zinkdimethyl und Isobutylessigsäurechlorid (POPOW, *Z.* **1865**, 578; *A.* **145**, 283). Bei der Destillation eines Gemisches von essigsaurem und isobutylessigsaurem Calcium (SCHMIDT, *B.* **5**, 604). Beim Kochen von Isobutylacetessigsäure-äthylester mit Barytwasser (MIXTER, *B.* **7**, 501) oder besser mit Kalilauge (4 Mol.-Gew. KOH, gelöst in der doppelten Menge Wasser) (PURDIE, *Soc.* **39**, 467). Aus Zinkdiisoamyl und Acetylchlorid (POPOW, *Z.* **1865**, 578; *A.* **145**, 283). Aus Isoamylmagnesiumjodid und Natriumacetat in Äther (SALKIND, BEBURISCHWILI, *B.* **42**, 4502). Bei der Oxydation von Methylisoamylcarbinol mit $K_2Cr_2O_7$ und verd. Schwefelsäure (ROHN, *A.* **190**, 311, 316). Durch Hydrierung von Methylhexenon bei 180—190° in Gegenwart von bei 245—250° gewonnenem reduziertem Nickel (DARZENS, *C. r.* **140**, 152). — Flüssigkeit von amylacetatähnlichem Geruch. Kp_{760}: 144° (korr.); D^0: 0,8285 (POPOW, *Z.* **1865**, 578). D^0: 0,830; D_0^{17}: 0,821 (WAGNER, Ж. **16**, 705). $D^{17,5}$: 0,8175 (ROHN, *A.* **190**, 308). D^{20}: 0,813 (SCHMIDT, *B.* **5**, 604). — Chromsäure oxydiert zu Essigsäure und Isovaleriansäure (POPOW), sowie zu Isobutylessigsäure (WAGNER, *J. pr.* [2] **44**, 283). Reduktion mit Natrium in ätherischer Lösung führt zu Methylisoamylcarbinol (ROHN, *A.* **190**, 310). Gibt bei der elektrolytischen Reduktion mit Cadmiumkathode in wäßr. alkoh. Schwefelsäure bei 58—60° 2-Methyl-hexan (TAFEL, *B.* **42**, 3146). Gibt mit Natriumdisulfit eine krystallisierte Doppelverbindung (POPOW, *A.* **145**, 284).

2-Methyl-hexanoxim-(5), Methyl-isoamyl-ketoxim $C_7H_{15}ON = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Öl. Siedet unter 761 mm bei 195—196° unter partieller Zersetzung; D_4^0: 0,8881; n_D: 1,4448 (TRAPESONZJANZ, *B.* **26**, 1427, 1433).

9. ***3-Methyl-hexanon-(2), β-Oxo-γ-methyl-hexan, asymm.-Methyl-propyl-aceton, Methyl-a-methylbutyl-keton*** $C_7H_{14}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Methylpropylacetessigsäureäthylester mit verdünnter alkoholischer Kalilösung (JONES, *A.* **226**, 293). Aus *a*-Methyl-*β*-methyl-*β*-propyl-glycidsäureäthylester $(CH_3)(C_3H_7)\underbrace{C\text{—}C}_{O}(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ durch Verseifung und CO_2-Abspaltung (DARZENS, *C. r.* **141**, 767). — Pfefferminzartig riechendes Öl. Kp: 142—147° (JONES).

6-Brom-3-methyl-hexanon-(2), *δ*-Aceto-amylbromid $C_7H_{13}OBr = CH_2Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von HBr auf den entsprechenden Acetoamylalkohol (A. SACHS, *B.* **32**, 62). — Schwere Flüssigkeit. Kp_{20}: 112°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser. — Liefert mit alkoholischem Ammoniak *a.β*-Dimethyltetrahydropyridin.

10. ***3-Methyl-hexanon-(4), δ-Oxo-γ-methyl-hexan, Äthyl-sek.-butyl-keton*** $C_7H_{14}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von $C_2H_5\cdot CO\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CN$ mit konz. Salzsäure auf 140—150° (HANRIOT, BOUVEAULT, *Bl.* [3] **1**, 550). Durch Oxy-

dation von Äthyl-sek.-butyl-carbinol mittels CrO_3 (Fourneau, Tiffeneau, *C. r.* 145, 437). — Flüssigkeit. Kp: 134—135° (H., B.), 136—138° (F., T.). D^{19}: 0,8248 (F., T.). — Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit.

11. ***3-Methyl-hexanon-(5), ε-Oxo-γ-methyl-hexan*** $C_7H_{14}O = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Man kocht sek.-Butylacetessigester 15 Stunden mit (3 Mol.-Gew.) 10%iger Kalilauge (Clarke, *Am. Soc.* 30, 1150). Man läßt Äthylmagnesiumbromid in Äther auf Äthylidenaceton einwirken (Kohler, *Am.* 38, 527). — Flüssigkeit, dem Rainfarnöl ähnlich riechend (C.). Kp_{763}: 139° (C.), 146—147° (K.). Mischbar mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, löslich in konz. Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure (C.). — Verbindet sich leicht mit Natriumdisulfit (K.). Geht bei Einw. von Methylmagnesiumjodid in 2.4-Dimethyl-hexanol-(2) über (C.).

12. ***3-Methylal-hexan, α-Oxo-β-äthyl-pentan, Äthyl-propyl-acetaldehyd*** $C_7H_{14}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CHO$. *B.* Man erhitzt Äthyl-propyl-äthoxymethylcarbinol $(C_3H_7)(C_2H_5)C(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$ 4 Std. mit 2 Mol.-Gew. wasserfreier Oxalsäure auf ca. 115° (Béhal, Sommelet, *C. r.* 138, 92; S., *A. ch.* [8] 9, 556; *Bl.* [4] 1, 407). — Flüssigkeit von erstickendem Geruch. Kp: 140—141° (S.). — Verbindet sich mit Natriumdisulfit (S.).

13. ***3-Äthyl-pentanon-(2), β-Oxo-γ-äthyl-pentan, asymm. Diäthyl-aceton*** $C_7H_{14}O = (C_2H_5)_2CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man verseift Diäthylacetessigsäureäthylester mit kochendem Barytwasser (Frankland, Duppa, *A.* 138, 212) oder Diäthylacetessigsäuremethylester mit siedender 10%iger Natronlauge (Grignard, *Bl.* [3] 29, 955). Man erwärmt Diäthylacetylaceton $CH_3\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO\cdot CH_3$ mit Kalilauge (Combes, *A. ch.* [6] 12, 250). Man oxydiert Diäthylisopropylalkohol $(C_2H_5)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ mit Chromsäure (Fourneau, Tiffeneau, *C. r.* 145, 437). Durch Erhitzen von Methyl-diäthyl-glykol $(C_2H_5)_2C(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ mit 25%iger Schwefelsäure (Tiffeneau, Dorlencourt, *C. r.* 143, 127). — Flüssigkeit von durchdringendem Camphergeruch (Frankland, Duppa). Kp_{760}: 138° (Clarke, *Am.* 39, 574); Kp: 137,5—139° (Fr., D.), 137—138° (T., D.). D^{19}: 0,823 (Fourneau, Tiffeneau); D^{22}: 0,8171 (Fr., D.). — Bildet mit Natriumdisulfit eine ölige Verbindung (Fr., D.). Bei Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Diäthylaceton entsteht 2-Methyl-3-äthyl-pentanol-(2) (Clarke, *Am.* 39, 574).

3-Äthyl-pentanoxim-(2), asymm. Diäthyl-acetoxim $C_7H_{15}ON = (C_2H_5)_2CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Man kocht Diäthylaceton mehrere Stunden mit Hydroxylamin-Hydrochlorid, Natriumhydroxyd und verdünntem Alkohol (Born, *B.* 29, 100). — Flüssig. Kp_{752}: 186° bis 188,5°.

3-Chlor-3-äthyl-pentanoxim-(2) $C_7H_{14}ONCl = (C_2H_5)_2CCl\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von NOCl auf 3-Äthyl-penten-(2) (Ipatjew, *C.* 1899 II, 176). — Schiefe Prismen (aus heißem Essigester). F: 57—59°.

14. ***2.2-Dimethyl-pentanon-(3), γ-Oxo-β.β-dimethyl-pentan, Äthyl-tert.-butyl-keton*** $C_7H_{14}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Durch Einw. von Zinkdiäthyl auf Trimethylessigsäurechlorid (Wischnegradski, *A.* 178, 104). Man behandelt 3-Nitro-2.2-dimethyl-pentan $C_2H_5\cdot CH(NO_2)\cdot C(CH_3)_3$ mit viel Kalilauge, tropft die verdünnte Flüssigkeit in eine Lösung von $SnCl_2$ in HCl und destilliert das Keton mit Wasserdampf über (Markownikow, *B.* 33, 1906). — Nach Campher und Minze riechende Flüssigkeit. Kp_{756}: 125° bis 126° (M.). D^0_0: 0,8258 (M.); D^0: 0,831 (W.); D^{20}_0: 0,8106 (M.); D^{21}: 0,810 (W.). Ziemlich löslich in Wasser (M.). Magnetische Suszeptibilität: Pascal, *C. r.* 149, 343. — Wird von Chromsäure zu Essigsäure und Trimethylessigsäure oxydiert (W.). Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit (M.).

15. ***2.2-Dimethyl-pentanon-(4), δ-Oxo-β.β-dimethyl-pentan, tert.-Butylaceton*** $C_7H_{14}O = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Durch Oxydation von 2.4.4-Trimethyl-pentanol-(2) $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_3$ (Butlerow, *A.* 189, 78). — Kp: 125—130°. — Chromsäure oxydiert zu Essigsäure und Trimethylessigsäure. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

Eine mit obigem Keton vielleicht identische Verbindung entsteht in geringer Menge bei der Einw. von $CH_3\cdot MgI$ auf β.β-Dimethylacrylsäureäthylester neben Dimethylisobutenyl-

carbinol und 2.4-Dimethyl-pentadien-(1.3). Sie wurde nur als Semicarbazon (F: 124°) isoliert (BLAISE, COURTOT, *C. r.* **140**, 372; C., *Bl.* [3] **35**, 984).

16. ***2.3-Dimethyl-pentanon-(4), δ-Oxo-β.γ-dimethyl-pentan, asymm. Methyl-isopropyl-aceton*** $C_7H_{14}O = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von Methylisopropylacetessigsäureäthylester mit konz. Kalilauge (VAN ROMBURGH, *R.* **5**, 233). — Flüssigkeit, stark nach Menthol riechend. Kp: 135—136°. D^{20}: 0,815. — Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

2-Chlor-2.3-dimethyl-pentanon-(4) $C_7H_{13}OCl = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CCl(CH_3)_2$. *B.* Man versetzt ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. käuflichem Fuselölamylen und sehr wenig $ZnCl_2$ unter Kühlung mit 1 Mol.-Gew. Acetylchlorid, gießt in Eiswasser, neutralisiert mit Soda und fraktioniert die Ölschicht im Vakuum; das erhaltene Produkt ist ein Gemisch von Chlordimethylpentanon und 3-Chlor-3-methylhexanon-(5) $C_2H_5\cdot CCl(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (KONDAKOW, Ж. **26**, 6; *B.* **27** Ref., 309). — Öl. Kp_{31}: 75—78°. — Bei der Destillation an der Luft wird HCl abgespalten. Kalilauge spaltet in HCl, 2.3-Dimethyl-penten-(2)-on-(4) und wenig 3-Methyl-hexen-(3)-on-(5). Das Phenylhydrazon liefert bei 140° 1-Phenyl-3.4.5.5-tetramethyl-pyrazolin.

2.3-Dibrom-2.3-dimethyl-pentanon-(4) $C_7H_{12}OBr_2 = CH_3\cdot CO\cdot CBr(CH_3)\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus 2.3-Dimethyl-penten-(2)-on-(4) $CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3){:}C(CH_3)_2$, gelöst in CCl_4, und Brom (KONDAKOW, Ж. **26**, 9; *B.* **27** Ref., 309).

2.3-Dibrom-2.3-dimethyl-pentanoxim-(4) $C_7H_{13}ONBr_2 = CH_3\cdot C({:}N\cdot OH)\cdot CBr(CH_3)\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* 2.3-Dimethyl-penten-(2)-on-(4) wird in das Oxim (Kp_{31}: 106—110°) übergeführt und dieses mit Brom behandelt (KONDAKOW, Ж. **26**, 10; *B.* **27** Ref., 309). — Krystalle. F: 92—93°.

17. ***2.4-Dimethyl-pentanon-(3), γ-Oxo-β.δ-dimethyl-pentan, Diisopropylketon, Isobutyron*** $C_7H_{14}O = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch fortgesetzte Methylierung des Acetons beim Erhitzen mit CH_3I und KOH (NEF, *A.* **310**, 325). Durch Destillation von Calciumisobutyrat (POPOW, *B.* **6**, 1255; MÜNCH, *A.* **180**, 328). Durch Überleiten von Isobuttersäure über Zinkstaub bei 300° (infolge Zers. des zuerst gebildeten Zinksalzes), über fein verteiltes Cadmium bei 270—280°, über gefälltes und getrocknetes ZnO oder CdO bei 400°, bezw. 370° (MAILHE, *Ch. Z.* **33**, 243, 253; *Bl.* [4] **5**, 619, 621; vgl. SENDERENS, *C. r.* **149**, 214; *Bl.* [4] **5**, 911, 914), über wasserfreie Thorerde ThO_2 bei 400—430° (SENDERENS, *C. r.* **148**, 929; **149**, 213; *Bl.* [4] **5**, 483, 917). Ähnlich wie ThO_2 wirken UO_2 und U_3O_8, während andere Metalloxyde weniger gute Katalysatoren sind (SE.). Durch Verseifung von Tetramethylacetessigester mit 8%iger wäßr. Kalilauge (SALKIND, *C.* **1906** II, 315). Durch Erhitzen von 2.4-Dimethyl-pentandiol-(2.3) mit 20%iger Schwefelsäure (BLAISE, HERMAN, *A. ch.* [8] **20**, 181). Bei der Oxydation von 2.2.4-Trimethyl-pentandiol-(1.3) mit $KMnO_4$, neben 2.2.4-Trimethyl-pentanol-(3)-säure-(1) (FRANKE, *M.* **17**, 92). Bei der Oxydation von 2.2.4-Trimethyl-pentanol-(3)-säure-(1) mit (1 Mol.-Gew.) $KMnO_4$ (FR.). Bei der Oxydation von $[(CH_3)_2CH]_2C(OH)\cdot CO_2H$ mit Chromsäure (MARKOWNIKOW, *Z.* **1870**, 518). Aus Hexamethylphloroglucin durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 190° (SPITZER, *M.* **11**, 107). Aus Brompentamethylphloroglucin durch Erwärmen mit 1%iger Natronlauge (SP., *M.* **11**, 112). Aus Pentamethylphloroglucin durch Luftoxydation (SP., *M.* **11**, 117). — Flüssigkeit von stark ätherischem, etwas campherähnlichem Geruch. Kp_{760}: 123,7° (POLETAJEW, *B.* **24**, 1309); Kp: 124° (MAILHE, *Bl.* [4] **5**, 620), 125—126° (BLAISE, HERMAN, *A. ch.* [8] **20**, 182). D_4^0: 0,8230 (POLETAJEW, Ж. **20**, 679); D^{17}: 0,8254 (MÜNCH, *A.* **180**, 331); D_4^{99}: 0,8062 (P., Ж. **20**, 679). Fast unlöslich in Wasser, mit Alkohol und Äther mischbar (MÜNCH). Refraktion und Dispersion: POLETAJEW, Ж. **20**, 679. Mol. Verbrennungswärme: 1045,654 Cal. (LUGININ, *C. r.* **98**, 95). — Wird von Chromsäure zu CO_2, Aceton und Isobuttersäure oxydiert (FRANKE, *M.* **17**, 92; vgl. POPOW, *B.* **6**, 1255). Die Reduktion führt zu Diisopropylcarbinol (MÜNCH, *A.* **180**, 333; POLETAJEW, *B.* **24**, 1309). Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit (POLETAJEW, *B.* **24**, 1309).

2.4-Dimethyl-pentanoxim-(3), Diisopropylketon-oxim, Isobutyron-oxim, symm. Tetramethylacetoxim $C_7H_{15}ON = [(CH_3)_2CH]_2C{:}N\cdot OH$. *B.* Aus Isobutyron und NH_3O (V. MEYER, WARRINGTON, *B.* **20**, 502). — Durchsichtige flache Nadeln. F: 33—34° (NEF, *A.* **310**, 325). Kp: 181—185° (M., W.); Kp_{15}: 85° (N.). — Liefert mit Acetylchlorid in der Kälte ein Acetylderivat, beim Erhitzen Isobutyrylisopropylamin $C_4H_7O\cdot NH\cdot C_3H_7$ (M., W.).

Chlor-2.4-dimethyl-pentanon-(3), Chlor-diisopropyl-keton $C_7H_{13}OCl$. *B.* Man leitet Chlor in durch Eis und Kochsalz gekühltes Diisopropylketon (BARBAGLIA, GUCCI,

B. 13, 1570). — Flüssigkeit, deren Geruch an Campher und Terpentin erinnert. Kp: 141° bis 142°.

Dichlor-2.4-dimethyl-pentanon-(3), Dichlor-diisopropyl-keton $C_7H_{12}OCl_2$. *B.* Man leitet Chlor in Diisopropylketon bei gewöhnlicher Temperatur (BARBAGLIA, GUCCI, *B.* 13, 1570). — Flüssigkeit von terpentinähnlichem Geruch. Kp: 175—176°.

Trichlor-2.4-dimethyl-pentanon-(3), Trichlor-diisopropyl-keton $C_7H_{11}OCl_3$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in siedendes Diisopropylketon (BARBAGLIA, GUCCI, *B.* 13, 1571). — Flüssigkeit von durchdringendem Geruch. Kp: ca. 228—229°.

5-Brom-2.4-dimethyl-pentanon-(3), β-Brom-diisopropyl-keton $C_7H_{13}OBr$ = $(CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2Br$. *B.* Durch Einw. von rauchender Bromwasserstoffsäure auf Isopropyl-isopropenyl-keton (BLAISE, HERMAN, *C. r.* 146, 480; *A. ch.* [8] 17, 388). — Flüssigkeit. Kp_9: 65°. Liefert kein Semicarbazon.

18. ***3.3-Dimethyl-pentanon-(2), β-Oxo-γ.γ-dimethyl-pentan*** $C_7H_{14}O = CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus $Zn(CH_3)_2$ und dem Chlorid der Dimethyläthylessigsäure (WISCHNEGRADSKI, *A.* 178, 105). Man erwärmt γ.γ-Dimethyl-γ-äthyl-β-oxybuttersäure mit 90%iger Schwefelsäure auf 50° (BRAUN, KITTEL, *M.* 27, 818). — Kp: 131,5—132,5°; D_0^0: 0,842; D_0^{21}: 0,825 (W.). — Bei der Oxydation mit Chromsäure entstehen Essigsäure und Dimethyläthylessigsäure (W.).

19. ***Keton*** $C_7H_{14}O$ **von** ***ungewisser Konstitution.*** *B.* Neben anderen Produkten bei der Trockendestillation von Calciumisovalerianat (DILTHEY, *B.* 34, 2121). Aus der Fraktion vom Siedepunkt 145—155° wird das Semicarbazon $C_8H_{17}ON_3$ (F: 123°) isoliert.

8. Oxo-Verbindungen $C_8H_{16}O$.

1. ***Octanal, α-Oxo-octan, „Caprylaldehyd“*** $C_8H_{16}O = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CHO$. *B.* Durch Verseifen seines [aus Nitrooctylen (S. 221) durch Reduktion mit Zink und Essigsäure zu gewinnenden] Oxims (letzte Stufe eines vom Önanthol ausgehenden Aufbaus) (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* 134, 1228). Durch Oxydation von Octanol-(1) (SCHIMMEL & Co., *C.* 1899 I, 1043). Durch Überleiten von Caprylsäure über Zinkstaub bei 300°, neben Caprylon (MAILHE, *Ch. Z.* 33, 243; *Bl.* [4] 5, 619). Durch Destillation von Bariumcaprylat und Bariumformiat im Vakuum (SCHIMMEL & Co., D. R. P. 126736; *C.* 1901 II, 1375). Durch Destillation der α-Oxypelargonsäure (BLAISE, *C. r.* 138, 699; *Bl.* [3] 31, 492). — Flüssigkeit von kräftigem, an Önanthol erinnernden Geruch. Kp_9: 60—61° (SEMMLER, *B.* 42, 1161); Kp_{10}: 60—63°; Kp_{13}: 72° (SCH. & Co.); Kp_{22}: 81 (BL.). D^{15}: 0,827 (SCH. & Co.); D^{20}: 0,8211 (SE.). $n_D^{...}$: 1,41667 (SCH. & Co., D. R. P. 126736; *C.* 1901 II, 1375); n_D: 1,41955 (SE.). — Vereinigt sich mit PH_4I zu einer Verbindung vom Schmelzpunkt 115,5° (SCH. & Co., *C.* 1899 I, 1043). Gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat α-Acetoxyoctylen $CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH:CH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ und Octanal-diacetat (SE.). Gibt mit β-Naphthylamin und Brenztraubensäure Heptyl-β-naphthocinchoninsäure (SCH. & Co., *C.* 1899 I, 1043). — Verwendung zur Herstellung von künstlichem Rosenöl: SCH. & Co., D. R. P. 126736; *C.* 1901 II, 1375, von künstlichem Citronenöl: HEINE & Co., D. R. P. 134788; *C.* 1902 II, 1486.

Das Diäthylacetal des Octanals siedet bei 221—223° (BL., *C. r.* 138, 699; *Bl.* [3] 31, 492).

Octanoxim-(1) $C_8H_{17}ON = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus Nitrooctylen (S. 221) durch Reduktion mit Zink und Essigsäure (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* 134, 1228; *Bl.* [3] 29, 648). — Krystalle (aus Petroläther oder verd. Alkohol). F: 56° (BOU., W.), 58—59° (BLAISE, *C. r.* 138, 699; *Bl.* [3] 31, 492), 60° (SEMMLER, *B.* 42, 1163). Kp_{18}: 120—125° (BOU., W.); Kp_9: 111—112° (SE.).

2. ***Octanon-(2), β-Oxo-octan, Methyl-hexyl-keton*** $C_8H_{16}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von Methylhexylcarbinol mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (SCHORLEMMER, *A.* 147, 224) oder mit Chromsäure und Schwefelsäure (BÉHAL, *Bl.* [3] 6, 132). Man trägt tropfenweise 1 Teil Methylhexylcarbinol in 3 Teile absoluter Salpetersäure bei 0—5° ein (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* 136, 1564; *Bl.* [3] 29, 958). Beim Überleiten von Methylhexylcarbinol über fein verteiltes Kupfer zwischen 250° und 300° (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* 136, 985). Bei 3-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Octin-(1) mit 20 Tln. Wasser auf 325° (DESGREZ, *A. ch.* [7] 3, 230). Aus Octin-(1) durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung und Zerlegung des Reaktionsproduktes mittels Eis (BÉ., *Bl.* [2] 47, 33; [3] 6, 133; *A. ch.* [6] 15, 275). Aus Octin-(1) durch Erhitzen mit

Eisessig im geschlossenen Rohr auf 280° und Zerlegung des Reaktionsproduktes mittels Wassers (Bé., Desgrez, *C. r.* 114, 1075). Bei 3-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Octin-(2) mit 20 Tln. Wasser auf 325° (Desgrez, *A. ch.* [7] 3, 237). Neben Octanon-(3) aus Octin-(2) durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung und Zerlegung des Reaktionsproduktes mittels Eis (Bé., *Bl.* [2] 48, 705; 50, 359; *A. ch.* [6] 15, 419). Aus Octin-(2) durch Erhitzen mit Eisessig im geschlossenen Rohr auf 280° und Zerlegung des Reaktionsproduktes mittels Wassers (Bé., Des., *C. r.* 114, 1076). Aus Önanthol mittels einer äther. Diazomethanlösung (Schlotterbeck, *B.* 40, 481). Man läßt Zinkdimethyl in einer Kohlensäureatmosphäre zu Önanthsäurechlorid tropfen, das durch Eis gekühlt wird (Bé., *Bl.* [3] 6, 133). Bei der Destillation eines Gemenges von essigsaurem und önanthsaurem Calcium (Städeler, *J.* 1857, 359). Durch Erhitzen von β-Methoxy-β-hexyl-acrylsäure oder von α-Methoxy-α-hexyl-äthylen mit verd. Schwefelsäure (Moureu, *C. r.* 138, 287; *Bl.* [3] 31, 524). Durch Kochen von Hexylpropiolsäure mit wäßr. Kalilauge (Moureu, Delange, *Bl.* [3] 29, 674). Durch Destillation von ricinolsaurem Natrium mit Ätznatron (Limpricht, *A.* 93, 242; Bouis, *A.* 97, 34). — Flüssigkeit. Erstarrt bei starkem Abkühlen. F: —16° (Kramers, *R.* 16, 119 Anm.). Kp: 171—171,5° (Städeler, *J.* 1857, 361); Kp_{752}: 173,5° (korr.) (Schlotterbeck, *B.* 40, 481); $Kp_{752,7}$: 172,6—173,1° (Brühl, *A.* 203, 29); Kp_{760}: 172,92° (Luginin, *A. ch.* [7] 13, 331); Kp_{763}: 174—176° (korr.) (Gulewitsch, Wasmus, *B.* 39, 1194). D^0: 0,8357 (Moureu, Delange, *Bl.* [3] 29, 675); $D^{16,3}_{4\,vac}$: 0,8201; $D^{61,2}_{4\,vac}$: 0,7665 (Eijkman, *R.* 12, 171); $D^{20,6}_{4\,vac}$: 0,8179; $D^{129,4}_{4\,vac}$: 0,7168 (Ei., *R.* 14, 187); D^{19}: 0,8191 (Ei., *C.* 1907 II, 1210); D^{20}_4: 0,8185 (Brühl, *A.* 203, 29); $D^{17,5}_4$: 0,8211; $D^{60,1}_4$: 0,7773 (Falk, *Am. Soc.* 31, 809); D^{23}: 0,817 (St.); $D^{173,3}_4$: 0,6843 (Schiff, *A.* 220, 103). $n_\alpha^{25,6}$: 1,41530; $n_D^{25,6}$: 1,41747; $n_\beta^{25,6}$: 1,42277; $n_\gamma^{25,6}$: 1,42706 (Falk, *Am. Soc.* 31, 809); n_α^{20}: 1,41390; n_D^{20}: 1,41613; n_γ^{20}: 1,42569 (Brühl); $n_\alpha^{20,6}$: 1,41401; $n_\beta^{20,6}$: 1,42141; $n_\alpha^{129,4}$: 1,36020; $n_\beta^{129,4}$: 1,36662 (Eijkman, *R.* 14, 187); n_α: 1,41439 (Ei., *C.* 1907 II, 1210). Veränderung der Brechungsindices mit der Temperatur: Falk, *Am. Soc.* 31, 809. Dispersion: Eijkman, *C.* 1907 II, 1210. Absorptionsspektrum: Stewart, Baly, *Soc.* 89, 492. Verdampfungswärme: Luginin, *A. ch.* [7] 13, 354; 26, 244. Molekulare Verbrennungswärme für flüssiges Methylhexylketon bei konstantem Volum: 1212,9 Cal., bei konstantem Druck: 1215,0 Cal. (Subow, *C.* 1899 I, 586), 1211,789 Cal. (Luginin, *C. r.* 98, 95; vgl. Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen. 4. Auflage [Berlin 1912], S. 919). Spezifische Wärme: Luginin, *A. ch.* [7] 13, 319; 26, 233. Magnetische Suszeptibilität: Pascal, *Bl.* [4] 5, 1113. Dielektrizitätskonstante: Drude, *Ph. Ch.* 23, 308. Überführungszahl in flüssigem Bromwasserstoff: Steele, *C.* 1905 I, 654. Elektrocapillare Funktion: Gouy, *A. ch.* [8] 8, 328; 9, 133. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure sowie mit Chromsäure und verd. Schwefelsäure Capronsäure und Essigsäure (Béhal, *Bl.* [2] 47, 34; [3] 6, 134; *A. ch.* [6] 15, 276). Salpetersäure oxydiert zu Önanthsäure (Petersen, *A.* 118, 78). Beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,38) entstehen Dinitrohexan, Capronsäure und Octandion-(2.3) (Filetti, Ponzio, *G.* 25 I, 243). Liefert mit PCl_5 2.2-Dichlor-octan (Dachauer, *A.* 106, 271). Liefert mit Natriumcyanessigester 4-Imino-1-cyan-2.6-dimethyl-5-amyl-2-hexyl-cyclohexen-(5)-carbonsäure-(1), neben einem Produkt, das bei der Destillation unter vermindertem Druck β-Methyl-β-hexylacrylsäurenitril und CO_2 liefert (Gardner jun., Haworth, *Soc.* 95, 1964). Reaktion mit β-Benzylhydroxylamin: Scheiber, Brandt, *A.* 362, 67.

Methylhexylketonschweflige Säure $C_8H_{18}O_4S = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot C(OH)(O\cdot SO_2H)\cdot CH_3$. — $NH_4C_8H_{17}O_4S$. Schuppen. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, kaum in Äther (Petersen, *A.* 118, 77). — $KC_8H_{17}O_4S + {}^1/_2H_2O$. Krystalle (Limpricht, *A.* 93, 243).

Octanoxim-(2), Methyl-hexyl-keton-oxim, Methylhexylketoxim $C_8H_{17}ON = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. Öl. Kp_{735}: 213—214° (Scholl, *B.* 21, 509); Kp_{712}: 213—217° (unter geringer Zers.) (Hantzsch, *B.* 24, 4021); Kp_{40}: 123° (Trapesonzjanz, *B.* 26, 1433), 136—138° (Fulda, *M.* 23, 914); Kp_{25}: 123—125° (F., *M.* 23, 914); Kp_{15}: 116,5° (Moureu, Delange, *C. r.* 136, 754; *Bl.* [3] 29, 675). D^0: 0,8973; D^{15}: 0,8887 (M., D., *Bl.* [3] 29, 675); $D^{20,6}_4$: 0,8845 (Brühl, *Ph. Ch.* 16, 218); $D^{20}_{4\,vac}$: 0,8858 (T., *B.* 26, 1433). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (F.). n_α^{20}: 1,4485; n_D^{20}: 1,4511; n_γ^{20}: 1,4574 (T., *B.* 26, 1433); $n_\alpha^{20,6}$: 1,44899; $n_D^{20,6}$: 1,45166; $n_\gamma^{20,6}$: 1,46339 (B.). — Gibt bei der Reaktion mit PCl_5 in Äther und nachfolgender Zersetzung durch Wasser im wesentlichen Acetyl-hexylamin neben geringen Mengen Önanthsäure-methylamid (Hantzsch, *B.* 24, 4021).

Methyl-hexyl-ketazin, Bis-methylhexyl-azimethylen $C_{16}H_{32}N_2 = C_6H_{13}\cdot C(CH_3):N\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_{13}$. *B.* Durch 3-stdg. Kochen von 25 g Methylhexylketon mit 5 g Hydrazinhydrat (Curtius, Thun, *J. pr.* [2] 44, 166). — Kp: 286—290°; Kp_{12}: 150°. Spez. Gew.: 0,8300 bei 24°.

Pentachlor-methylhexylketon $C_8H_{11}OCl_5 = C_5H_{11}\cdot CCl_2\cdot CO\cdot CCl_3$ (?). *B.* Aus Methylhexylcarbinol durch Einw. von Chlor, zuletzt unter Erwärmung (Brochet, *Bl.* [3] 13,

120; *A. ch.* [7] 10, 141). — Farbloses Öl, bei —21° flüssig. Kp_{15}: 174°. D_4^{21}: 1,401. n_D bei 21°: 1,506. — Gibt die Isonitrilreaktion, reduziert in der Kälte ammoniakalische Silberlösung, Kaliumpermanganat und FEHLINGsche Lösung, färbt nicht Fuchsindisulfit.

3. ***Octanon-(3), γ-Oxo-octan, Äthyl-n-amyl-keton*** $C_8H_{16}O_2 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben Octanon-(2) bei 3-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Octin-(2) mit 3 Tln. Wasser auf 350° (DESGREZ, *A. ch.* [7] 3, 239). Entsteht neben Octanon-(2) durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf Octin-(2) und Zerlegung des Reaktionsproduktes durch Wasser (BÉHAL, *Bl.* [2] 50, 359). Aus γ-Brombuttersäurenitril und Äthylmagnesiumbromid, neben Äthylcyclopropylketon (BRUYLANTS, *C.* 1909 I, 1859; *R.* 28, 238). Aus Zinkdiäthyl und Caproylchlorid (PONZIO, DE GASPARI, *G.* 28 II, 273). Durch Verseifen von Methylcaproylessigester mit konz. Schwefelsäure, die auf 85—95° erwärmt ist (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] 31, 1158). — Fruchtartig riechende Flüssigkeit. $Kp_{737,8}$: 169—170° (P., DE G.); Kp: 164—166° (BÉ.); Kp: 167—168° (BOU., L.). D^0: 0,8502 (BÉ.). — Liefert mit salpetriger Säure die isomeren Isonitrosoketone: $C_4H_7\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$ und $C_4H_7\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$ (P., DE G.). Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Octandion-(2.3), Octandion-(3.4), Dinitropentan und Dinitroäthan (FILETI, PONZIO, *G.* 28 II, 265). Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit (BÉ.).

4. ***Octanon-(4), δ-Oxo-octan, Propyl-butyl-keton*** $C_8H_{16}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen der stereoisomeren Octandiole-(4.5) mit verd. Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 200° (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* 140, 1699; *Bl.* [3] 35, 648). Durch Oxydation von Octanol-(4) mit Chromsäuregemisch (B., L., *C. r.* 140, 1700; *Bl.* [3] 35, 646). — Kp_{760}: 165—168°.

Octanoxim-(4) $C_8H_{17}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Octanon-(4) und Hydroxylamin-Hydrochlorid in Gegenwart von ZnO (FREYLON, *A. ch.* [8] 15, 286). — Kp_{30}: 116—117°.

5. ***2-Methyl-heptanon-(4), δ-Oxo-β-methyl-heptan, Propyl-isobutyl-keton*** $C_8H_{16}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Zinkdipropyl und Isovalerylchlorid (WAGNER, Ж. 16, 668). — Flüssig. Kp: 155° bei 750 mm. Spez. Gew.: 0,831 bei 0°, 0,813 bei 22°/0°. — Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Propionsäure, Isovaleriansäure und Aceton.

6. ***2-Methyl-heptanon-(5), ε-Oxo-β-methyl-heptan, Äthyl-isoamyl-keton*** $C_8H_{16}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobutylessigsäurechlorid und Zinkdiäthyl (PONZIO, DE GASPARI, *G.* 28 II, 275). Durch Verseifen von Methylisocaproylessigester mit konz. Schwefelsäure, die auf 85—95° erwärmt ist (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] 31, 1158). — Schwach campherartig riechende Flüssigkeit. $Kp_{734,2}$: 163—163,5° (P., DE G.); Kp: 163,5° (B., L.). — Liefert mit salpetriger Säure Isonitrosoäthylisoamylketon (P., DE G.). Bei der Einw. von Salpetersäure entstehen Acetylisocaproyl und Dinitroäthan (FILETI, PONZIO, *G.* 28 II, 266).

7. ***2-Methyl-heptanon-(6), ζ-Oxo-β-methyl-heptan, Methyl-isohexyl-keton, Isoamylaceton*** $C_8H_{16}O = CH_3\cdot CO\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Methyl-heptanol-(6) durch Oxydation mit CrO_3 (BUELENS, *C.* 1909 I, 832; *R.* 28, 116). Durch Reduktion von natürlichem oder synthetischem Methylheptenon bei 180—190° in Gegenwart von reduziertem Nickel, das bei 245—250° bereitet ist (DARZENS, *C. r.* 140, 153). Beim Erwärmen von Isoamylacetylaceton mit Kalilauge (COMBES, *A. ch.* [6] 12, 249). Durch Kochen des Isoamylacetessigesters mit Kalilauge (GUARESCHI, BALDI, *C.* 1901 I, 580; CLARKE, *Am. Soc.* 31, 111). Durch Verseifung von α-Isoamyl-β-oxy-β-cyan-buttersäureester mit Salzsäure, neben anderen Produkten (AUDEN, PERKIN, ROSE, *Soc.* 75, 913). — Kümmelartig riechende Flüssigkeit. Kp_{743}: 162—163° (G., BA.); Kp_{760}: 170—171° (Co.); Kp_{764}: 165° (CL.); Kp_{760}: 166° (BU.). D^{20}: 0,8151 (BU.). Mischt sich mit organischen Lösungsmitteln (CL.). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium in Äther in Gegenwart von Wasser 2-Methyl-heptanol-(6) und wenig 2.6.7.11-Tetramethyl-dodecandiol-(6.7) (CL.). Verbindet sich mit Natriumdisulfit (Co.).

2-Chlor-2-methyl-heptanon-(6) $C_8H_{15}OCl = CH_3\cdot CO\cdot[CH_2]_3\cdot CCl(CH_3)_2$. *B.* Bei Einw. von HCl auf Methylheptenon und Trimethyldehydrohexon (Syst. No. 2363) (VERLEY, *Bl.* [3] 17, 178). — Fruchtartig riechendes Öl. Kp_{30}: 112—113° (nicht ganz unzersetzt). — Wird von Wasser und Alkalien in HCl und 2-Methyl-hepten-(2)-on-(6) zerlegt.

2-Brom-2-methyl-heptanon-(6) $C_8H_{15}OBr = CH_3\cdot CO\cdot[CH_2]_3\cdot CBr(CH_3)_2$. Himbeerartig riechendes Öl (VERLEY, *Bl.* [3] 17, 179).

8. *3-Methyl-heptanon-(6), ζ-Oxo-γ-methyl-heptan* $C_8H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Akt. Modifikation, akt. Amylaceton. *B.* Durch Verseifung von aktivem Amylacetessigester mit Kalilauge (WELT, *A. ch.* [7] 6, 134). — Flüssig. Kp: 167—168°. D^{19}: 0,8174; D^{57}: 0,7893. $[\alpha]_D^{20}$: +5,06°.

9. *3-Methylal-heptan, α-Oxo-β-äthyl-hexan, Äthyl-butyl-acetaldehyd* $C_8H_{16}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CHO$. *B.* Beim Behandeln von α-Äthyl-β-propyl-acrolein $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:C(C_2H_5) \cdot CHO$ mit Eisenfeile und 60%ig. Essigsäure (RAUPENSTRAUCH, *M.* 8, 115). — Flüssig. Kp: 160—162°. — Bildet mit $NaHSO_3$ eine krystallinische Verbindung.

10. *4-Methyl-heptanon-(2), β-Oxo-δ-methyl-heptan* $C_8H_{16}O = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von β-Methyl-α-acetyl-capronsäureäthylester $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ mit 3 Mol.-Gew. 10%iger Kalilauge (CLARKE, *Am.* 39, 93; *B.* 40, 353). — Bananenartig riechende Flüssigkeit. Kp_{760}: 156°. Löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium in Äther in Gegenwart von Wasser 4-Methyl-heptanol-(2).

11. *4-Methyl-heptanon-(3)* $C_8H_{16}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

4-Chlor-4-methyl-heptanoxim-(3) $C_8H_{16}ONCl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CCl(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Man gibt zu α-Methyl-α-propyl-β-äthyl-äthylen Amylnitrit und dann allmählich unter Kühlung konz. Salzsäure (IPATJEW, SSOLONINA, *C.* 1901 II, 1201). — F: 61—63°.

12. *4-Methylal-heptan, α-Oxo-β-propyl-pentan, Dipropyl-acetaldehyd* $C_8H_{16}O = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2CH \cdot CHO$. *B.* Durch 4-stündiges Erhitzen von Äthoxymethyl-dipropylcarbinol $(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ mit 2 Mol.-Gew. entwässerter Oxalsäure auf 110—115° (BÉHAL, SOMMELET, *C. r.* 138, 91; *Bl.* [3] 31, 306; S., *A. ch.* [8] 9, 552). — Kp: 159—161°. D^0: 0,8464; D_4^{15}: 0,8347. n_D^{15}: 1,41416. — Das Oxim hat Kp_{47}: 126°.

13. *2-Methyl-4-methylal-hexan, Äthyl-isobutyl-acetaldehyd* $C_8H_{16}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CHO) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Äthoxymethyläthylisobutylcarbinol $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(OH)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ mit wasserfreier Oxalsäure auf 115—120° (SOMMELET, *A. ch.* [8] 9, 556; *Bl.* [4] 1, 407). — Kp: 154—155°.

14. *2.5-Dimethyl-hexanon-(3), γ-Oxo-β.ε-dimethyl-hexan, Isopropyl-isobutyl-keton* $C_8H_{16}O = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobutyrylchlorid und Zinkdiisobutyl (PONZIO, *G.* 30 II, 25). — Kp_{744}: 147—148°. — Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Diisobutyryl und Dinitroisobutan $(CH_3)_2CH \cdot CHN_2O_4$.

Oxim $C_8H_{17}ON = (CH_3)_2CH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Flüssig. Kp: 201—203° (P., *G.* 30 II, 25).

15. *3.3-Dimethyl-hexanon-(4), δ-Oxo-γ.γ-dimethyl-hexan* $C_8H_{16}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus $Zn(C_2H_5)_2$ und dem Chlorid der Dimethyläthylessigsäure (WISCHNEGRADSKI, *A.* 178, 107). Beim Kochen von 3.4-Dimethylhexandiol-(3.4) $(CH_3)(C_2H_5)C(OH) \cdot C(OH)(CH_3)(C_2H_5)$ mit verd. Schwefelsäure (LAWRINOWITSCH, *A.* 185, 126; BRAUN, KITTEL, *M.* 27, 808). — Kp: 150,5—151,5° (W.). Spez. Gew.: 0,845 bei 0°, 0,829 bei 21° (W.). — Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure entstehen Essigsäure und Dimethyläthylessigsäure (HERSCHMANN, *M.* 14, 238). Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung Essigsäure, γ.γ-Dimethyl-γ-äthyl-acetessigsäure $C_2H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ und Dimethyläthylessigsäure $C_2H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ (B., K.).

16. *Keton* $C_8H_{16}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ oder $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ oder Gemisch der beiden. *B.* Aus dem Keton $C_8H_{14}O$, welches bei der Einw. von Calciumcarbid auf Methyläthylketon entsteht, durch katalytische Reduktion nach SABATIER und SENDERENS bei 180° (BODROUX, TABOURY, *C. r.* 149, 422; *Bl.* [4] 5, 950). — Flüssig. Kp_{760}: 153—155°. D^{24}: 0,820. n_D^{24}: 1,4124. — Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit.

17. *3-Methoäthyl-pentanon-(2), 2-Methyl-3-äthyl-pentanon-(4), β-Oxo-γ-isopropyl-pentan* $C_8H_{16}O = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Äthylisopropylacetessigester mit 5 Mol.-Gew. 10%iger Kalilauge (CLARKE, *Am.* 39, 577). — Campherartig riechende Flüssigkeit. Kp_{760}: 154°. Mischbar mit Alkohol, Äther, Benzol,

Eisessig, Chloroform. — Geht bei der Reduktion mit Natrium in Äther, in Gegenwart von Wasser, in 3-Methoäthyl-pentanol-(2) über.

18. *2.2.4-Trimethyl-pentanon-(3), γ-Oxo-β.β.δ-trimethyl-pentan, Pentamethylaceton* $C_8H_{16}O = (CH_3)_3C\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch erschöpfende Methylierung von Aceton, Methylisopropylketon, Diäthylketon oder Pinakolin mit CH_3I und KOH bei 140° (NEF, *A.* 310, 323). — Pfefferminzartig riechendes Öl. Kp: 134°. — Wird durch Erhitzen mit CH_3I und KOH bei 140° nicht weiter methyliert.

Oxim $C_8H_{17}ON = (CH_3)_3C\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Pentamethylaceton und Hydroxylamin in alkoh.-wäßr. Lösung bei 120° (NEF, *A.* 310, 329). — Blättchen (aus 50%igem Alkohol). F: 140°. Sehr leicht flüchtig, selbst mit Ätherdämpfen. Sublimiert unter 12 mm Druck bei 100°. Unlöslich in Wasser und in kaltem 50%igem Alkohol. Geht bei der BECKMANNschen Umlagerung in die Verbindung $(CH_3)_3C\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)_2$ (?) (s. u.) über.

Verbindung $C_8H_{17}ON = (CH_3)_3C\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)_2$ (?). *B.* Aus (5 g) Pentamethylaceton, (8 g) salzsaurem Hydroxylamin, (24 ccm) Methylalkohol und (4 Tropfen) konz. Chlorwasserstoffsäure bei 140° (NEF, *A.* 310, 330). — Geruchlose Nadeln (aus niedrig siedendem Ligroin). F: 115°. Sublimiert unter 12 mm Druck bei 100° in Nadeln und ist mit Ätherdampf flüchtig. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser.

9. Oxo-Verbindungen $C_9H_{18}O$.

1. *Nonanal, α-Oxo-nonan, „Nonylaldehyd", Pelargonaldehyd* $C_9H_{18}O = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CHO$. *V.* Im deutschen Rosenöl (WALBAUM, STEPHAN, *B.* 33, 2302). Im Citronenöl (v. SODEN, ROJAHN, *B.* 34, 2810). Im Mandarinenöl (SCHIMMEL & Co., *C.* 1901 II, 1007). Im Ceylonzimtöl (WALBAUM, HÜTHIG, *J. pr.* [2] 66, 51; SCHIMMEL & Co., D. R. P. 134789; *C.* 1902 II, 1486). — *B.* Durch Überleiten von Pelargonsäure über Zinkstaub bei 300°, neben Heptadecanon-(9) (MAILHE, *Ch. Z.* 33, 243; *Bl.* [4] 5, 619). Bei der Destillation eines Gemisches von ameisensaurem und pelargonsaurem Barium im Vakuum (SCHIMMEL & Co., D. R. P. 126736; *C.* 1901 II, 1375). Aus dem Produkt, das aus Octylmagnesiumchlorid und Diäthylformamid entsteht, durch Zersetzung mit Wasser (BOUVEAULT, *Bl.* [3] 31, 1326). Durch Destillation von α-Oxycaprinsäure unter gewöhnlichem Druck, neben Kohlenoxyd und Wasser (BAGARD, *Bl.* [4] 1, 308, 351). Bei der Einw. von Ozon auf die Lösung von ölsaurem Natrium in Wasser (HARRIES, THIEME, *A.* 343, 355). Beim Erwärmen des Elaidinsäureozonidperoxyds oder des Ölsäureozonidperoxyds (HARRIES, THIEME, *A.* 343, 357; HARRIES, TÜRK, *B.* 39, 3733), sowie des normalen Ölsäureozonids mit Wasser, neben anderen Produkten (HA., TÜRK, *B.* 39, 3737; HA., *B.* 42, 455). — Flüssigkeit von ziemlich durchdringendem, aber nicht unangenehmem Geruch. Kp_{13}: 80—82° (WALBAUM, STEPHAN, *B.* 33, 2303; SCHIMMEL & Co., D. R. P. 126736; *C.* 1901 II, 1375); Kp_{14}: 81° (BOU.); Kp_{23}: 93,5° (BA., *Bl.* [4] 1, 351). D^{15}: 0,8277 (W., ST., *B.* 33, 2303; SCH. & Co., D. R. P. 126736; *C.* 1901 II, 1375). n_D^{5}: 1,42452 (W., ST., *B.* 33, 2303; SCH. & Co., D. R. P. 126736; *C.* 1901 II, 1375). — Polymerisiert sich unter dem Einfluß von Schwefelsäure leicht zu einem bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Produkt (BA., *Bl.* [4] 1, 351). Oxydiert sich an der Luft (BOU.).

Über eine Verbindung $C_{27}H_{54}O_3$, in der vielleicht der trimolekulare Nonylaldehyd (Paranonylaldehyd) $(C_9H_{18}O)_3$ vorliegt, s. bei Ölsäureozonid $C_{18}H_{34}O_5$ unter Ölsäure, Syst. No. 163.

Peroxyd des Nonanals, Nonylaldehydperoxyd $C_9H_{18}O_2 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH\langle{}^{O}_{O}$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen des normalen Ölsäureozonids mit Wasser auf dem Wasserbade (HARRIES, *B.* 42, 454; vgl. HARRIES, TÜRK, *B.* 39, 3733). — Blättchen aus Petroläther. F: 73°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sonst leicht löslich. Leicht löslich in Alkalien. — Verpufft bei schnellem Erhitzen. Setzt aus KI beim Erwärmen Jod in Freiheit. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Nonylaldehyd und Wasserstoffsuperoxyd.

Diäthylacetal $C_{13}H_{28}O_2 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Nonanal und absolutem Alkohol mittels Chlorwasserstoffs (BAGARD, *Bl.* [4] 1, 352). — Flüssig. Kp_{20}: 130°.

Oxim $C_9H_{19}ON = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus Nonanal in Methylalkohol mittels salzsauren Hydroxylamins und Soda in Wasser (BAGARD, *Bl.* [4] 1, 319, 352). Bei der Reduktion des 1.1-Dinitrononans in Äther mit Aluminiumamalgam (PONZIO, *J. pr.* [2] 65, 200). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 63° (P.), 64° (BA., *Bl.* [4] 1, 352). In organischen Mitteln löslich (P.). Mit Wasserdampf flüchtig (P.).

Azin $C_{18}H_{36}N_2 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot[CH_2]_7\cdot CH_3$. Flüssig. Löslich in Petroläther. Krystallisiert aus der Petrolätherlösung, wenn man diese durch Methylchlorid ab-

kühlt. Die Krystalle schmelzen wieder bei gewöhnlicher Temperatur (BAGARD, *Bl.* [4] 1, 352).

2. ***Nonanon-(2), β-Oxo-nonan, Methyl-heptyl-keton*** $C_9H_{18}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CO \cdot CH_3$. *V.* In Rautenölen verschiedener Herkunft (THOMS, *C.* 1901 I, 524; v. SODEN, HENLE, *C.* 1901 I, 1006; 1902 I, 256; HOUBEN, *B.* 35, 3587; POWER, LEES, *Soc.* 81, 1588; CARETTE, *C.* 1906 II, 615; DAKIN, *C.* 1908 I, 1259). Im Nelkenöl (SCHIMMEL & Co., *C.* 1903 I, 1086; DAKIN, *C.* 1908 I, 1259). — *B.* Bei der Oxydation von Methylheptylcarbinol mit Chromsäuremischung in der Kälte (VAN GYSEGEM, *C.* 1907 I, 530). Durch Oxydation von caprinsaurem Ammonium mit Wasserstoffsuperoxyd (DAKIN, *C.* 1908 I, 1259). Durch Verseifen von Hexylacetessigester mit 30%iger Kalilauge (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] 33, 827). Durch Erhitzen von α-Heptylacrylsäure $CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot C(:CH_2) \cdot CO_2H$ mit konz. Schwefelsäure (BL., L., *Bl.* [3] 33, 826). Bei der Oxydation der α-Methylpelargonsäure $CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ durch Chromsäuregemisch, neben CO_2, Essigsäure, Önanthsäure und Caprylsäure (GUERBET, *C. r.* 135, 174). — Angenehm rautenartig riechende Flüssigkeit. Erstarrungspunkt: —19° (TH.), —15° (v. S., H., *C.* 1901 I, 1006). Kp_7: 85—90°; Kp_{24}: 96—102° (TH.); Kp_{15}: 80—82°; Kp_{760}: 194—196° (HOUB.); Kp_{20}: 92—93° (BL., L.); Kp_{760}: 193—194° (v. S., H., *C.* 1901 I, 1006); Kp_{761}: 191—192° (VAN G.); Kp_{762}: 194,5—195,5° (P., L.). D_{15}^{4}: 0,8296 (P., L.); D^{20}: 0,8317 (TH.), 0,821 (v. S., H., *C.* 1901 I, 1006), 0,8281 (VAN G.). n: 1,42791 (VAN G.). — Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen nur Essigsäure und Önathsäure (VAN G.). Wird mit unterbromigsaurem Kalium zu n-Caprylsäure oxydiert (TH.). Natrium und Alkohol reduzieren zu Methylheptylcarbinol (THOMS, MANNICH, *B.* 36, 2548). Liefert bei der Behandlung mit trocknem Chlorwasserstoff ein Reaktionsprodukt, das bei der Destillation in ein ungesättigtes Keton $CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot C(CH_3){:}CH \cdot CO \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$ übergeht (MA., *C.* 1902 II, 1407; TH., MA., *B.* 36, 2558). — Die Aminoguanidinverbindung schmilzt bei 66—67°, deren Pikrat bei 154° (TH., MA., *B.* 36, 2547).

Oxim $C_9H_{19}ON = C_7H_{15} \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. Öl. Erstarrungspunkt: —35° (THOMS, *C.* 1901 I, 524), +14° (v. SODEN, HENLE, *C.* 1902 I, 256). Kp_6: 108—109° (v. S., H.). D^{20}: 0,882 (v. S., H.).

3. ***Nonanon-(3), γ-Oxo-nonan, Äthyl-hexyl-keton*** $C_9H_{18}O = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von Äthylhexylcarbinol (WAGNER, *J. pr.* [2] 44, 267). — Prismen. F: —8°. Kp: 190°. Spez. Gew.: 0,840 bei 0°, 0,825 bei 20°/0°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Essigsäure, Propionsäure, Capronsäure und Önanthsäure.

4. ***Nonanon-(4), δ-Oxo-nonan, Propyl-n-amyl-keton*** $C_9H_{18}O = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Verseifen von Äthylcaproylessigester mit konz. Schwefelsäure, die auf 85—95° erwärmt ist (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] 31, 1158). — Flüssig. Kp_{20}: 75—76°. D_4^0: 0,837.

5. ***Nonanon-(5), ε-Oxo-nonan, Dibutylketon*** $C_9H_{18}O = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2CO$.

2.8-Dibrom-nonanon-(5), γ.γ'-Dibrom-dibutylketon $C_9H_{16}OBr_2 = (CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2CO$. *B.* Aus Diallylaceton und HBr (bei 0° gesättigt) (VOLHARD, *A.* 267, 89). Aus Dimethyloxeton $CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$ (Ringe: CH—O—C und C—O—CH) und HBr (bei 0° gesättigt) (FITTIG, RASCH, *A.* 256, 133). — Nadeln (aus Chloroform). F: 42°. Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, CS_2, Ligroin; unlöslich in Wasser. — Beim Kochen mit Wasser entsteht Dimethyloxeton.

6. ***2-Methyl-octanal-(1), α-Oxo-β-methyl-octan, Methyl-hexyl-acetaldehyd*** $C_9H_{18}O = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Aus Methyl-[äthoxymethyl]-hexyl-carbinol $CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ durch Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. entwässerter Oxalsäure auf 110—115° (BÉHAL, SOMMELET, *C. r.* 138, 92; D. R. P. 177614; *C.* 1906 II, 1791) oder durch Kochen mit wasserfreier Ameisensäure (S., *A. ch.* [8] 9, 557; *Bl.* [4] 1, 407). — Kp_{38}: 92°; Kp_{20}: 82—83°. D^0: 0,8411. n_D^{14}: 1,42355.

7. ***2-Methyl-octanon-(5), ε-Oxo-β-methyl-octan, Propyl-isoamyl-keton*** $C_9H_{18}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Butyronitril und Isoamylmagnesiumhalogenid (BLAISE, *C. r.* 133, 1218). — Kp: 176—178°. — Das Semicarbazon schmilzt bei 102°.

8. ***2-Methyl-octanon-(6), ζ-Oxo-β-methyl-octan, Äthyl-isohexyl-keton*** $C_9H_{18}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isoamylessigsäurechlorid und Zinkdiäthyl (PONZIO, DE GASPARI, *G.* 28 II, 277). — $Kp_{740,34}$: 185°. — Liefert mit Amylnitrit

und HCl Isonitroso-äthylisohexylketon (P., DE G.), mit Salpetersäure 2-Methyl-octandion-(6.7) und Dinitroäthan (FILETI, PONZIO, *G.* 28 II, 267).

9. ***4-Methyl-octanon-(2), β-Oxo-δ-methyl-octan*** $C_9H_{18}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus sek.-Hexyl-acetessigsäureäthylester durch Hydrolyse mit KOH (LEES, *Soc.* 81, 1595). — Flüssig. Kp_{760}: 184°. D_{15}^{15}: 0,8319.

Oxim $C_9H_{19}ON = C_7H_{15}\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. Farbloses Öl (L.).

10. ***4-Äthyl-heptanon-(3), γ-Oxo-δ-äthyl-heptan*** $C_9H_{18}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot C_2H_5$.

4-Chlor-4-äthyl-heptanoxim-(3) $C_9H_{18}ONCl = C_3H_7\cdot CCl(C_2H_5)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_2H_5$. *B.* Man gibt allmählich unter Kühlung konz. Salzsäure zu einem Gemisch von 4-Äthylhepten-(3) und Amylnitrit (IPATJEW, SSOLONINA, *C.* 1901 II, 1201). — F: 81—83°.

11. ***4-Äthanoyl-heptan, δ-Acetyl-heptan, asymm. Dipropyl-aceton*** $C_9H_{18}O = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Dipropylacetessigsäureäthylester mit alkoholischer Kalilauge (BURTON, *Am.* 3, 390). — Flüssig. Kp: 173—174°.

12. ***2.4-Dimethyl-heptanon-(6), ζ-Oxo-β.δ-dimethyl-heptan*** $C_9H_{18}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation des 2.4-Dimethyl-heptanols-(6) mit Chromsäuregemisch (GUERBET, *C. r.* 149, 131; *C.* 1909 II, 1537). — Nach Minzen riechende Flüssigkeit. Kp: 190—191° (korr.). D^0: 0,9024. — Wird durch Chromsäuregemisch zu CO_2, Essigsäure, Methylisobutylessigsäure und einer Verbindung $C_9H_{16}O_2$ oxydiert. Bildet eine krystallinische Disulfitverbindung.

13. ***2.6-Dimethyl-heptanal-(1), α-Oxo-β.ζ-dimethyl-heptan*** $C_9H_{18}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Man verseift den Ester $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \overbrace{C(CH_3)\cdot CH}^{O}\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$ und spaltet aus der dabei entstehenden Glycidsäure Kohlensäure ab (DARZENS, *C. r.* 139, 1216). — Kp_{40}: 90°.

14. ***2.6-Dimethyl-heptanon-(3), γ-Oxo-β.ζ-dimethyl-heptan, Isopropyl-isoamyl-keton*** $C_9H_{18}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Verseifen von Isocaproylisobuttersäureäthylester (BLAISE, *C. r.* 132, 479). — Kp: 171—172°.

15. ***2.6-Dimethyl-heptanon-(4), δ-Oxo-β.ζ-dimethyl-heptan, Diisobutyl-keton, symm. Diisopropyl-aceton, Isovaleron, „Valeron"*** $C_9H_{18}O = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2CO$. *B.* Bei der Reduktion des Phorons mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei Temperaturen von 160—225° (SKITA, *B.* 41, 2940; SABATIER, MAILHE, *A. ch.* [8] 16, 79). Durch Überleiten von Isovaleriansäure über Zinkstaub bei 320°, über fein verteiltes Cadmium bei 270—280°, über Zinkoxyd oder Cadmiumoxyd bei 400° bezw. 370° (MAILHE, *Ch. Z.* 33, 243, 253; *Bl.* [4] 5, 619; vgl. SENDERENS, *C. r.* 149, 214; *Bl.* [4] 5, 912). Durch Überleiten von Isovaleriansäure über Thorerde bei 420° (SENDERENS, *C. r.* 149, 213; *Bl.* [4] 5, 906, 917). Beim Überleiten von Isovaleriansäure über erhitztes Calciumcarbid (HAEHN, *B.* 39, 1704; *Ar.* 244, 238). Durch Destillation von isovaleriansaurem Calcium (DILTHEY, *A.* 318, 169; *B.* 34, 2116; vgl. EBERSBACH, *A.* 106, 268). Aus Zinkdiisobutyl und Isovalerylchlorid (PONZIO, *G.* 35 II, 394). Durch Oxydation von β-Isopropyl-α-isobutyl-trimethylenglykol oder von Isovaleraldol mit Chromsäure (NEF, *A.* 318, 167). — Öl von Pfefferminzgeruch. Kp: 164—166°; Kp_{11}: 56° (NEF); Kp: 166° (SKITA), 165° (SAB., M.); Kp_{762}: 164° bis 166° (korr.) (P.).

Oxim $C_9H_{19}ON = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2C:N\cdot OH$. Kp_{20}: 114—116° (NEF, *A.* 318, 169; vgl. SKITA, *B.* 41, 2940).

2.3.5.6-Tetrabrom-2.6-dimethyl-heptanon-(4), Phorontetrabromid $C_9H_{14}OBr_4 = [(CH_3)_2CBr\cdot CHBr]_2CO$. *B.* Brom wird in eine Lösung von Phoron in CS_2 getröpfelt (CLAISEN, *A.* 180, 12). — Monokline (BODEWIG, *A.* 180, 13) Prismen. F: 88—89°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol. — Geht beim Behandeln mit Zink und Salzsäure in Desoxyphoron über.

2.6-Dinitroso-2.6-dimethyl-heptanon-(4), Tertiäres Dinitroso-diisopropylaceton $C_9H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_2C(NO)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(NO)(CH_3)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Triacetondihydroxylamin mit HgO in Chloroform-Lösung (HARRIES, JABLONSKI, *B.* 31, 550, 1379). — Undeutlich ausgebildete Knöpfchen aus Benzol oder Toluol, die bei 132—133° mit tiefblauer Farbe schmelzen. Schwer löslich in Petroläther. — Zeigt die LIEBERMANNsche Reaktion.

16. *2.2.5-Trimethyl-hexanon-(3), γ-Oxo-β.β.ε-trimethyl-hexan, Isobutyl-tert.-butyl-keton* $C_9H_{18}O = (CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Pinakolin, Isopropyljodid und Ätzkali (NEF, *A.* 318, 169). — Öl. Kp_{21}: 60°. — Das Oxim bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 66—70°.

17. *Keton* $C_9H_{18}O$ *von ungewisser Konstitution. B.* Neben anderen Produkten bei der Trockendestillation von Calciumisovalerianat (DILTHEY, *B.* 34, 2121). — Nur in Form seines Semicarbazons (s. Syst. No. 209) isoliert.

10. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_{20}O$.

1. *Decanal, α-Oxo-decan, n-Caprinaldehyd, „n-Decylaldehyd"* $C_{10}H_{20}O = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CHO$. *V.* Im Lemongrasöl (SCHIMMEL & Co., *C.* 1905 II, 1341). Im Iriswurzelöl (SCH. & Co., *C.* 1907 I, 1413). Wahrscheinlich im Cassieblütenöl von Acacia Cavenia Hook. et Arn. (WALBAUM, *J. pr.* [2] 68, 249). Im süßen Pomeranzenschalenöl (STEPHAN, *J. pr.* [2] 62, 524; SCH. & Co., *C.* 1900 II, 969). Im Mandarinenöl (SCH. & Co., *C.* 1901 II, 1007). Im Neroliöl (W., HÜTHIG, *J. pr.* [2] 67, 317). Im äther. Coriandersamenöl (W., MÜLLER, *C.* 1909 II, 2160). — *B.* Man destilliert ein inniges Gemisch von Bariumcaprinat und Bariumformiat unter möglichst vermindertem Druck bei allmählich gesteigerter Hitze (KRAFFT, *B.* 16, 1717). Das aus Nonylmagnesiumchlorid und Diäthylformamid entstehende Produkt wird durch Wasser zersetzt (BOUVEAULT, *Bl.* [3] 31, 1326). Durch Destillation von Undecanol-(2)-säure-(1) unter gewöhnlichem Druck neben Kohlenoxyd, Wasser und etwas Octyläthylen (BAGARD, *Bl.* [4] 1, 308, 356). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. $Kp_{6,5}$: 80—81° (SCH. & Co., *C.* 1905 II, 1341); Kp_{10}: 92° (BA., *Bl.* [4] 1, 358); Kp_{11}: 91° (BOU.); Kp_{13}: 93—94° (ST.); Kp_{15}: etwa 106° (K.), 97—98° (SCH. & Co., D. R. P. 126736; *C.* 1901 II, 1375); Kp_{765}: 207—209° (ST.; SCH. & Co., D. R. P. 126736; *C.* 1901 II, 1375). D^{15}: 0,828 (ST.; SCH. & Co., D. R. P. 126736; *C.* 1901 II, 1375), 0,8361 (SCH. & Co., *C.* 1905 II, 1341). n_D^{15}: 1,42977 (ST.); n_D^{22}: 1,4273 (SCH. & Co., D. R. P. 126736; *C.* 1901 II, 1375). — Polymerisiert sich unter dem Einfluß der Halogene und Halogenwasserstoffsäuren zu einem festen Produkt vom Schmelzpunkt 43° (BA., *Bl.* [4] 1, 358). — Gibt durch Oxydation mit Ag_2O n-Caprinsäure (ST.).

Diäthylacetal $C_{14}H_{30}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH(OC_2H_5)_2$. Flüssig. Kp_{14}: 133,5° (BA., *Bl.* [4] 1, 359).

Oxim $C_{10}H_{21}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH:N \cdot OH$. Blättchen (aus wäßr. Methylalkohol). F: 69° (BA., *Bl.* [4] 1, 358).

Azin $C_{20}H_{40}N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Benzol). F: 34° (BAGARD, *Bl.* [4] 1, 358).

2. *Decanon-(2), β-Oxo-decan, Methyl-n-octyl-keton* $C_{10}H_{20}O = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Heptylacetessigsäureäthylester mit alkoholischem Kali (JOURDAN, *A.* 200, 106). Beim Glühen eines Gemenges von pelargonsaurem und essigsaurem Barium (KRAFFT, *B.* 15, 1695). — Nach Apfelsinen riechende Flüssigkeit. F: +3,5°; Kp: 142° bei 100 mm, 211° bei 760 mm; spez. Gew.: 0,8379 bei 3,5°, 0,8247 bei 20° (KR.). — Gibt mit $NaHSO_3$ eine krystallinische Verbindung (J.).

3. *Decanon-(4), δ-Oxo-decan, Propyl-hexyl-keton* $C_{10}H_{20}O = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Oxydation von Propylhexylcarbinol durch Chromsäuregemisch (WAGNER, *J. pr.* [2] 44, 271). — Krystallisiert im Kältegemisch und schmilzt bei —9° bis —9,5°. Kp: 206—207°. Spez. Gew.: 0,839 bei 0°, 0,824 bei 20,5°/0°. — Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 Propionsäure und Önanthsäure.

4. *2-Methyl-nonanal-(1), α-Oxo-β-methyl-nonan* $C_{10}H_{20}O = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Aus Methyl-[äthoxymethyl]-heptyl-carbinol $CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ durch Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. entwässerter Oxalsäure auf 110—115° (BÉHAL, SOMMELET, *C. r.* 138, 92; D. R. P. 177614; *C.* 1906 II, 1791) oder durch Kochen mit wasserfreier Ameisensäure (SOMMELET, *A. ch.* [8] 9, 558; *Bl.* [4] 1, 408). Man verseift den Ester $CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot \overset{\frown O \frown}{C(CH_3) \cdot CH} \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$ und spaltet aus der dabei entstehenden Glycidsäure Kohlensäure ab (DARZENS, *C. r.* 139, 1216; D. R. P. 174239; *C.* 1906 II, 1297). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{11}: 95—97° (S.); Kp_{20}: 98—100° (B., S.), 105—106° (D.). D^0: 0,844 (B., S.). n_D^{14}: 1,42705 (B., S.).

5. *2-Methyl-nonanon-(3), γ-Oxo-β-methyl-nonan, Isopropyl-n-hexyl-keton* $C_{10}H_{20}O = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Destillation von isobuttersaurem

mit önanthsaurem Calcium (FUCHS, Ж. 7, 334). — Kp: 200—210°. Spez. Gew.: 0,841 bei 17°. — Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Chromsäure oxydiert zu Aceton, Essigsäure und Önanthsäure.

6. *3-Methyl-nonanon-(2), β-Oxo-γ-methyl-nonan, asymm. Methyl-n-hexyl-aceton* $C_{10}H_{20}O = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man verseift den Ester $CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C(CH_3) \cdot C(CH_3) \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$ (mit O-Brücke zwischen den beiden C) und spaltet aus der dabei entstehenden Glycidsäure Kohlensäure ab (DARZENS, *C. r.* 141, 767). — Kp_{26}: 100—103°.

7. *3-Methylal-nonan, α-Oxo-β-äthyl-octan, Äthyl-hexyl-acetaldehyd* $C_{10}H_{20}O = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CHO) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Destillation von α-Oxy-β-äthyl-nonylsäure unter gewöhnlichem Druck, neben Wasser, CO und einem Kohlenwasserstoffe $CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C(:CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (?) (BAGARD, *Bl.* [4] 1, 308, 362). — Flüssigkeit von stark durchdringendem Geruch. Kp_{16}: 92°.

Oxim $C_{10}H_{21}ON = C_6H_{13} \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH:N \cdot OH$. Flüssig. Kp_{13}: 131—132° (BAGARD, *Bl.* [4] 1, 363).

8. *4-Methyl-nonanon-(2), β-Oxo-δ-methyl-nonan* $C_{10}H_{20}O = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Verseifen von Sekundärheptyl-acetessigsäureäthylester mit Barytwasser (VENABLE, *B.* 13, 1651). — Kp: 196—198°.

9. *2-Methyl-5-methylal-octan, Propylisoamyl-acetaldehyd* $C_{10}H_{20}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CHO) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen der Verbindung $(C_3H_7)(C_5H_{11})C(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ mit 2 Mol.-Gew. entwässerter Oxalsäure auf 110—115° (BÉHAL, SOMMELET, *C. r.* 138, 92). — Kp: 195—198°.

10. *2.7-Dimethyl-octanal-(1), α-Oxo-β.η-dimethyl-octan* $C_{10}H_{20}O = (CH_3)_2CH \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Beim Nitrieren von Diisoamyl mit konz. Salpetersäure (KONOWALOW, *C.* 1906 II, 314). Bei der Reduktion des primären Nitrodiisoamyls $(CH_3)_2CH \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NO_2$ mit $SnCl_2$ und konz. Salzsäure (K.). — Kp_{744}: 184,5—185°. D_0^0: 0,8356; D_0^{20}: 0,8204.

11. *2.6-Dimethyl-3-methylal-heptan, Isopropyl-isoamyl-acetaldehyd* $C_{10}H_{20}O = (CH_3)_2CH \cdot CH(CHO) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. NEF, *A.* 318, 157. — *B.* Bei der Oxydation des (durch Einw. von Natrium auf Isovaleraldehyd entstehenden) Alkohols $(CH_3)_2CH \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (BORODIN, *J.* 1870, 680 Anm. 3). — In Wasser unlösliche Flüssigkeit. Kp: 169° (korr.) bei 747,5 mm; spez. Gew.: 0,82783 bei 0° (B.). — Sehr beständig (B.). Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$ (B.). Verwandelt sich durch CrO_3 oder beim Schmelzen mit Kali in „Isocaprinsäure" (Syst. No. 162) (B.).

12. *2.6-Dimethyl-4-methylal-heptan, Diisobutyl-acetaldehyd* $C_{10}H_{20}O = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2CH \cdot CHO$. *B.* Durch Erhitzen von [Äthoxymethyl]-diisobutyl-carbinol $[(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ mit 2 Mol.-Gew. entwässerter Oxalsäure auf 110—115° (BÉHAL, SOMMELET, *C. r.* 138, 91; *Bl.* [3] 31, 306). — Kp: 185—186°. D^0: 0,8376; D^{15}: 0,8265. n_D^{15}: 1,42375.

13. *Keton* $C_{10}H_{20}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ oder $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_2 \cdot CH_2)_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei mehrtägigem Kochen des Glykols $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ mit verd. Schwefelsäure (1 Tl. H_2SO_4, 4 Tle. H_2O) (SZYMANSKI, *B.* 19, 1533). — Campherartig riechende Flüssigkeit. Kp: 182—187°. — Verbindet sich weder mit $NaHSO_3$, noch mit Phenylhydrazin.

14. *2.2.5.5-Tetramethyl-hexanon-(3), γ-Oxo-β.β.ε.ε-tetramethyl-hexan, Homopivalon* $C_{10}H_{20}O = (CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Durch Oxydation von 2.2.5.5-Tetramethyl-hexanol-(3) mit Chromsäuregemisch bei etwa 100° (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] 35, 656). — Flüssig. Kp: 163°. D_4^0: 0,827. Flüchtig mit Wasserdämpfen. — Bildet kein Oxim und kein Semicarbazon.

11. Oxo-Verbindungen $C_{11}H_{22}O$.

1. *Undecanal, α-Oxo-undecan, „Undecylaldehyd"* $C_{11}H_{22}O = CH_3 \cdot [CH_2]_9 \cdot CHO$. *B.* Durch Destillation der α-Oxylaurinsäure (BLAISE, *C. r.* 138, 699; *Bl.* [3] 31, 492). Durch Erhitzen von α-Oxylaurinsäure mit PbO_2 und verdünnter Schwefelsäure im Kochsalzbade (BL., GUÉRIN, *Bl.* [3] 29, 1202). Beim Überleiten der Dämpfe von Undecen-(1)-ol-(11)

über fein verteiltes Kupfer bei 200—250° (BOUVEAULT, *Bl.* [4] 3, 124). — Flüssig. F: —4°; Kp_{18}: 116—117°; D_4^{23}: 0,8251; n_D^{23}: 1,4322 (BL., G.). — Polymerisiert sich bisweilen freiwillig, fast augenblicklich auf Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure (BL., G.). Oxydiert sich an der Luft zu Undecansäure (BL., G.). Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig Undecanol-(1) und einen Alkohol $C_{22}H_{46}O$ (BL., G.). Verbindet sich nicht mit Disulfit, sondern polymerisiert sich bei der Einw. des letzteren (BL., G.).

Polymeres Undecanal $C_{33}H_{66}O_3 = C_{10}H_{21}\cdot CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{O\cdot CH(C_{10}H_{21})}{O\cdot CH(C_{10}H_{21})}>O$ s. Syst. No. 2952.

Oxim $C_{11}H_{23}ON = CH_3\cdot[CH_2]_9\cdot CH:N\cdot OH$. Weiße Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 72° (BL., G., *Bl.* [3] 29, 1206), 61° (BOU., *Bl.* [4] 3, 124). Leicht löslich in neutralen Lösungsmitteln (BOU.).

Azin $C_{22}H_{44}N_2 = CH_3\cdot[CH_2]_9\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot[CH_2]_9\cdot CH_3$. *B.* Aus Hydrazin und Undecanal (BL., G., *Bl.* [3] 29, 1206). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 57°. Leicht löslich in Petroläther.

2. *Undecanon-(2), β-Oxo-undecan, Methyl-n-nonyl-keton* $C_{11}H_{22}O = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot CO\cdot CH_3$. *V.* In Rautenölen verschiedener Herkunft (WILLIAMS, *A.* 107, 374; HALLWACHS, *A.* 113, 109; THOMS, *C.* 1901 I, 524; v. SODEN, HENLE, *C.* 1901 I, 1006; HOUBEN, *B.* 35, 3587; POWER, LEES, *Soc.* 81, 1588; CARETTE, *C.* 1906 II, 615; DAKIN, *C.* 1908 I, 1259). — *B.* In geringer Menge bei der Behandlung von Undecin-(2) mit 94%iger Schwefelsäure, neben Äthyl-octyl-keton als Hauptprodukt (MANNICH, *B.* 36, 2552). Bei der Destillation von essigsaurem und caprinsaurem Calcium (GORUP-BESANEZ, GRIMM, *A.* 157, 275). Durch Oxydation von laurinsaurem Ammonium mit Wasserstoffsuperoxyd (DAKIN, *C.* 1908 I, 1259). Beim Kochen von Octylacetessigsäureäthylester mit alkoholischer Kalilauge (GUTHZEIT, *A.* 204, 4). Durch Kochen von Nonylpropiolsäure mit wäßr. Kalilauge (MOUREU, DELANGE, *Bl.* [3] 29, 675). — Apfelsinenartig riechendes Öl. Erstarrungspunkt: 6°; F: 15°; Kp: 225—226°; $D^{20,5}$: 0,8268 (GIESECKE, *Z.* 1870, 429). Erstarrungspunkt: 5° bis 6°; F: 15—16°; Kp: 224°; $D^{17,5}$: 0,8295 (G.-B., GR., *A.* 157, 279). Erstarrungspunkt: 12°; F: 13,5°; Kp_7: 98—100°; Kp_{774}: 223—224°; D^{20}: 0,8262 (THOMS, *C.* 1901 I, 524). Erstarrungspunkt: 13°; Kp_{13}: 118°; Kp_{760}: 228—230°; D^{15}: 0,8295 (HOU., *B.* 35, 3590). Kp_{760}: 230—231° (korr.) (v. S., H., *C.* 1901 I, 1006). Kp_{761}: 231,5—232,5°; D_{15}^{15}: 0,8263 (P., L., *Soc.* 81, 1589). Kp_{765}: 230,65° (korr.); Kp_{24}: 122—123°; Kp_{17}: 112° (CARETTE, *C.* 1899 II, 822; *C. r.* 131, 1225). Absorptionsspektrum: STEWART, BALY, *Soc.* 89, 492. — Gibt bei der Oxydation mit saurem chromsauren Kalium und verd. Schwefelsäure Essigsäure und Pelargonsäure (GIESECKE, *Z.* 1870, 429). Wird durch unterbromigsaures Kalium zu n-Caprinsäure oxydiert (THOMS, *C.* 1901 I, 524). Beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,2) entstehen Nonansäure, Essigsäure, Dinitrononan und Undecandion-(2.3) (FILETI, PONZIO, *G.* 24 II, 291). Liefert durch Reduktion mit Natrium und Alkohol glatt Methylnonylcarbinol (THOMS, MANNICH, *B.* 36, 2547). Bei der Einw. von 60%iger Schwefelsäure entsteht neben Undecen-(2) auch eine geringe Menge (etwa 4%) Undecen-(1) (MANNICH, *C.* 1902 II, 1407). Liefert bei der Behandlung mit trocknem HCl innerhalb 6 Wochen 10-Methyl-heneikosen-(10)-on-(12) $C_{22}H_{42}O$ (THOMS, MANNICH, *B.* 36, 2556). Verbindet sich nicht mit Ammoniak (HARBORDT, *A.* 123, 297). Beim Kochen mit Benzoylchlorid entsteht β-Benzoyloxyundecylen (LEES, *Soc.* 83, 145). — Die Aminoguanidinverbindung schmilzt bei 79° und reagiert stark alkalisch; ihr Pikrat schmilzt bei 148—149° (THOMS, MANNICH, *B.* 36, 2547).

Methylnonylketonschweflige Säure $C_{11}H_{24}O_4S = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot C(OH)(O\cdot SO_2H)\cdot CH_3$. Ammoniumsalz $NH_4\cdot C_{11}H_{23}O_4S+H_2O$. *B.* Beim Einleiten von schwefliger Säure in eine alkoholische Lösung von Methylnonylketon, die mit Ammoniak versetzt ist (GORUP-BESANEZ, GRIMM, *A.* 157, 277). Blättchen (aus Alkohol). — Natriumsalz, Methylnonylketon-natriumdisulfit $NaC_{11}H_{23}O_4S$. Schuppen. F: ca. 100° (THOMS, *C.* 1901 I, 524).

Methylnonylketoxim $C_{11}H_{23}ON = C_9H_{19}\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylnonylketon und Hydroxylamin (SPIEGLER, *M.* 5, 242). — Prismen. F: 42° (SP.), 45° (PONZIO, *G.* 24 II, 277), 45—46° (CARETTE, *C.* 1899 II, 822; *C. r.* 131, 1225), 46—47° (TH., *C.* 1901 I, 524). Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzin und Chloroform (CAR., *C.* 1899 II, 822). — Wird durch Schwefelsäure zu Acetyl-nonylamin und Caprinsäure-methylamid umgelagert (HOUBEN, *B.* 35, 3591; vgl. TH., *C.* 1901 I, 524).

2.2-Bis-[äthylsulfon]-undecan, Bis-[äthylsulfon]-methyl-nonyl-methan $C_{15}H_{32}O_4S_2 = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot C(SO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_3$. *B.* Man stellt aus Methylnonylketon und Äthylmercaptan mittels HCl das Mercaptal dar und oxydiert dieses mit verd. Permanganatlösung (THOMS, *C.* 1901 I, 524). — Blättchen. F: 67—68°. Schwer löslich in Alkohol.

3. *Undecanon-(3), γ-Oxo-undecan, Äthyl-n-octyl-keton* $C_{11}H_{22}O = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Als Hauptprodukt beim Behandeln von Undecin-(2) mit 94%iger Schwefelsäure unter Kühlung, neben Methyl-nonyl-keton (MANNICH, *B.* 36, 2552). —

Erstarrungspunkt: 4,5°. Kp_{11}: 104—106°. — Liefert durch Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und Schwefelsäure Caprylsäure.

4. *Undecanon-(6), ζ-Oxo-undecan, Di-n-amyl-keton, Capron* $C_{11}H_{22}O = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_2CO$. *B.* Bei der Destillation von capronsaurem Calcium (SCHMIDT, *B.* 5, 601; LIEBEN, JANECEK, *A.* 187, 134). Durch Überleiten von Capronsäure über Zinkstaub bei 300°, über fein verteiltes Cadmium bei 270—280°, über Zinkoxyd oder Cadmiumoxyd bei 400°, bezw. 370° (MAILHE, *Ch. Z.* 33, 243, 253; *Bl.* [4] 5, 619). — Blätter. F: 14,6°; Kp: 226,3° (korr.); spez. Gew.: 0,8262 bei 20°, 0,8159 bei 40° (L., J.). — Konz. Salpetersäure oxydiert zu Capronsäure, Oxalsäure und Nitrovaleriansäure (SCH.). Chromsäure oder Chamäleonlösung geben Capron- und Valeriansäure und daneben niedere Fettsäuren (HERCZ, *A.* 186, 263). Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$ (SCH.; L., J.).

3.9-Dibrom-undecanon-(6), γ.ι-Dibrom-ζ-oxo-undecan $C_{11}H_{20}OBr_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Stehenlassen von Diäthyloxeton $C_2H_5\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot C_2H_5$ (mit zwei O-Brücken) (Syst. No. 2669), dessen Carbonsäure (Dihexolsäure, Syst. No. 2847) oder Dihexolacton $C_2H_5\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C{:}C(CO\text{—}O)\cdot CH_2\cdot CH\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2740) mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (FITTIG, DUBOIS, *A.* 256, 145; vgl. VOLHARD, *A.* 267, 92). — Spieße (aus Chloroform). F: 35°. Beim Kochen mit Wasser wird Diäthyloxeton gebildet.

5. *3-Methyl-decanon-(2), β-Oxo-γ-methyl-decan, asymm. Methyl-n-heptyl-aceton* $C_{11}H_{22}O = CH_3\cdot [CH_2]_6\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man verseift den Ester $CH_3\cdot [CH_2]_6\cdot C(CH_3)\cdot C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (O-Brücke zwischen den beiden C) und spaltet aus der dabei erhaltenen Glycidsäure Kohlensäure ab (DARZENS, *C. r.* 141, 767). — Kp_{15}: 101—103°.

6. *4-Methyl-decanon-(2), β-Oxo-δ-methyl-decan* $C_{11}H_{22}O = CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Verseifen von sek.-Octyl-acetessigsäureäthylester mit verd. kalter Natronlauge (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* 135, 296) oder mit konz. Schwefelsäure bei 85—95° (B., L., *Bl.* [3] 31, 1158). — Flüssig. Kp_{26}: 115°.

7. *2.8-Dimethyl-nonanon-(5), ε-Oxo-β.ϑ-dimethyl-nonan, Diisoamylketon* $C_{11}H_{22}O = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2]_2CO$. *B.* Beim Erhitzen von Dicapronitril $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C({:}NH)\cdot CH(CN)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ mit konz. Chlorwasserstoffsäure auf 150° (WACHE, *J. pr.* [2] 39, 250). — Gelbes Öl. Kp: 226°.

8. *3.5-Diäthyl-heptanon-(4), δ-Oxo-γ.ε-diäthyl-heptan, symm. Tetraäthylaceton* $C_{11}H_{22}O = CO[CH(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Neben anderen Produkten bei mehrwöchigem Stehen von Pentaäthylphloroglucin (Syst. No. 694) an der Luft (ULRICH, *M.* 13, 247). Beim Kochen von Dibromtetraäthylphloroglucin (Syst. No. 694) mit verdünnter Natronlauge (HERZIG, ZEISEL, *M.* 14, 378). — Flüssig. Kp: 200—205° (U.).

12. Oxo-Verbindungen $C_{12}H_{24}O$.

1. *Dodecanal, α-Oxo-dodecan, Laurinaldehyd* $C_{12}H_{24}O = CH_3\cdot [CH_2]_{10}\cdot CHO$. *V.* Im Edeltannennadelöl (SCHIMMEL & Co., *C.* 1904 I, 1264). — *B.* Durch Destillation eines Gemenges der Calcium- oder Bariumsalze von Laurinsäure und Ameisensäure im Vakuum (KRAFFT, *B.* 13, 1414). — Krystallinische Masse oder glänzende Blättchen. F: 44,5°; Kp: 142—143° bei 22 mm und 184—185° bei 100 mm (K.).

2. *Dodecanon-(2), β-Oxo-dodecan, Methyl-n-decyl-keton* $C_{12}H_{24}O = CH_3\cdot [CH_2]_9\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Destillation eines Gemisches der Bariumsalze der Undecansäure $C_{11}H_{22}O_2$ und Essigsäure (KRAFFT, *B.* 15, 1708). — F: 21°. Kp: 177—178° bei 100 mm, 246—247° bei 760 mm. — Liefert bei der Oxydation Essigsäure und Caprinsäure.

3. *Dodecanon-(6), ζ-Oxo-dodecan, n-Amyl-n-hexyl-keton* $C_{12}H_{24}O = CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot CO\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen der beiden stereoisomeren Dodecandiole-(6.7) mit 25%iger Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 200° (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* 140, 1699; *Bl.* [3] 35, 649). Durch Oxydation von Dodecanol-(6) mit Chromsäuregemisch (B., L., *C. r.* 140, 1700; *Bl.* [3] 35, 648). — F: 9°. Kp_9: 112°.

Oxim $C_{12}H_{25}ON = CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot C({:}N\cdot OH)\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3$. Flüssig. Kp_{10}: 147° (B., L., *C. r.* 140, 1700). D_4^0: 0,885 (B., L., *Bl.* [3] 35, 648).

4. *2-Methyl-undecanal-(1), α-Oxo-β-methyl-undecan, Methyl-n-nonyl-acetaldehyd* $C_{12}H_{24}O = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Durch Kochen von $CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$ mit wasserfreier Ameisensäure (Sommelet, *A. ch.* [8] 9, 559; *Bl.* [4] 1, 408). Man verseift den Ester $CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot\overbrace{C(CH_3)\cdot CH}^{O}\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$ und spaltet aus der hierbei erhaltenen Glycidsäure Kohlensäure ab (Darzens, *C. r.* 139, 1216; D. R. P. 174239; *C.* 1906 II, 1297). — Kp_{16}: 119—122° (D.); Kp_{14}: 122° (S.).

5. *2.8-Dimethyl-5-methylal-nonan, α-Oxo-ε-methyl-β-isoamyl-hexan, Diisoamyl-acetaldehyd* $C_{12}H_{24}O = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2]_2CH\cdot CHO$. *B.* Durch Erhitzen von $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2]_2C(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$ mit 2 Mol.-Gew. entwässerter Oxalsäure auf 110—115° (Béhal, Sommelet, *C. r.* 138, 91; *Bl.* [3] 31, 306; S., *A. ch.* [8] 9, 553). — Kp_{11}: 103—105°; Kp_{23}: 116—119°. D^0: 0,8401; D_4^{11}: 0,8261. n_D^{11}: 1,43256. — Oxydiert sich an der Luft langsam zu Diisoamylessigsäure. — Das Oxim hat den Kp_{20}: 153°.

6. *Keton* $C_{12}H_{24}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ oder $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$ oder Gemisch beider. *B.* Durch Reduktion des (aus Methylisobutylketon unter der Einw. von Calciumcarbid entstehenden) Ketons $C_{12}H_{22}O$ bei 280° nach Sabatier, Senderens (Bodroux, Taboury, *C. r.* 149, 423; *Bl.* [4] 5, 951). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{760}: 210—212°. D^{15}: 0,820. n_D^{15}: 1,4262. — Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit.

Oxim $C_{12}H_{25}ON = C_{12}H_{24}{:}N\cdot OH$. Kp_{15}: 138—140° (B., T., *C. r.* 149, 423; *Bl.* [4] 5, 952).

13. Oxo-Verbindungen $C_{13}H_{26}O$.

1. *Tridecanal, α-Oxo-tridecan* $C_{13}H_{26}O = CH_3\cdot[CH_2]_{11}\cdot CHO$. *B.* Aus α-Oxy-myristinsäure durch Destillation (Blaise, *C. r.* 138, 699; *Bl.* [3] 31, 493) oder durch Erhitzen auf 275—280° (Le Sueur, *Soc.* 87, 1903). — F: 14° (Le S.). Kp_{23}: 156° (Le S.); Kp_{24}: 152° (B.).

Trimeres Tridecanal $C_{39}H_{78}O_3 = C_{12}H_{25}\cdot CH{<}^{O-CH(C_{12}H_{25})}_{O-CH(C_{12}H_{25})}{>}O$ s. Syst. No. 2952.

Oxim $C_{13}H_{27}ON = CH_3\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH{:}NOH$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 80,5°. Leicht löslich in kaltem Äther und Chloroform, schwer in kaltem Benzol, Petroläther und Alkohol (Le Sueur, *Soc.* 87, 1904).

2. *Tridecanon-(2), β-Oxo-tridecan, Methyl-n-undecyl-keton* $C_{13}H_{26}O = CH_3\cdot[CH_2]_{10}\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Destillieren eines Gemenges der Bariumsalze von Laurinsäure und Essigsäure unter vermindertem Druck (Krafft, *B.* 12, 1667). Man läßt Laurinsäurechlorid auf Natriumacetessigester einwirken und zersetzt das entstehende Estergemisch mit siedender Kalilauge (Guérin, *Bl.* [3] 29, 1128). — Krystalle. F: 28°; Kp: 263°; Kp_{110}: 195,5° (K., *B.* 12, 1667). Kp_{14-15}: 140—142° (G.). D^{28}: 0,8229 (K., *B.* 15, 1724). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Essigsäure und Undecansäure (K., *B.* 12, 1667).

Oxim $C_{13}H_{27}ON = CH_3\cdot[CH_2]_{10}\cdot C({:}N\cdot OH)\cdot CH_3$. Krystalle (aus Äther und Petroläther). F: 56—57° (G., *Bl.* [3] 29, 1130). Ziemlich löslich in Äther, unlöslich in Petroläther, leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol (G.). — Liefert bei der Beckmannschen Umlagerung durch PCl_5 Undecylacetamid als einziges Reaktionsprodukt (Blaise, Guérin, *Bl.* [3] 29, 1211).

3. *Tridecanon-(7), η-Oxo-tridecan, Di-n-hexyl-keton, Önanthon* $C_{13}H_{26}O = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CO\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Bei der Destillation von önanthsaurem Calcium (v. Uslar, Seekamp, *A.* 108, 179). Bei längerem Stehen von Önanthol mit Kalk (Fittig, *A.* 117, 80). Beim Eintragen von 6 g P_2O_5 in 10 g siedende Önanthsäure (Kipping, *Soc.* 57, 533). — Blätter (aus Alkohol). F: 30°; Kp: 264° (korr.); spez. Gew.: 0,825 bei 30° (v. U., S.). Kp: 253° bis 254° (F.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Ligroin (K.).

Oxim $C_{13}H_{27}ON = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot C({:}N\cdot OH)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. Bleibt bei 0° flüssig (Kipping, *Soc.* 57, 535). Mit Alkohol und Äther mischbar.

4. *3-Methyl-dodecanon-(2), β-Oxo-γ-methyl-dodecan, asymm. Methyl-n-nonyl-aceton* $C_{13}H_{26}O = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man verseift den Ester $CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot\overbrace{C(CH_3)\cdot C(CH_3)}^{O}\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$ und spaltet aus der erhaltenen Glycidsäure Kohlensäure ab (Darzens, *C. r.* 141, 767). — Kp_{15}: 132—135°.

14. Oxo-Verbindungen $C_{14}H_{28}O$.

1. *Tetradecanal, α-Oxo-tetradecan, Myristinaldehyd* $C_{14}H_{28}O = CH_3 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CHO$. *V.* Im äther. Öl aus der Rinde von Ocotea usambarensis Engl. (R. SCHMIDT, WEILINGER, *B.* 39, 653). — *B.* Durch Eintragen einer Chromsäure-Eisessiglösung in eine kalte Eisessiglösung von Tetradecylalkohol (BOUVEAULT, *Bl.* [3] 31, 1311). Durch Destillation von myristinsaurem Barium und Bariumformiat im Vakuum (KRAFFT, *B.* 13, 1415). Aus Pentadecanol-(2)-säure-(1) beim Erhitzen auf 270—275° (LE SUEUR, *Soc.* 87, 1900). — Krystalle. F: 23,5° (LE S.). Kp_{24}: 166° (LE S.). — Polymerisiert sich beim Aufbewahren (LE S.).

Trimerer Myristinaldehyd $C_{42}H_{84}O_3 = C_{13}H_{27} \cdot CH\langle{}^{O-CH(C_{13}H_{27})}_{O-CH(C_{13}H_{27})}\rangle O$ s. Syst. No. 2952.

Myristinaldehydschweflige Säure $C_{14}H_{30}O_4S = CH_3 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH(OH) \cdot O \cdot SO_2H$. — $NaC_{14}H_{29}O_4S$. Blättchen (KRAFFT, *B.* 23, 2361). — $KC_{14}H_{29}O_4S$ (KR.).

Oxim des Myristinaldehyds $C_{14}H_{29}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH:N \cdot OH$. Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 82° (KRAFFT, *B.* 23, 2361), 82,5° (LE SUEUR, *Soc.* 87, 1901). Leicht löslich in kaltem Äther, Chloroform, ziemlich schwer in kaltem Petroläther oder Benzol.

2. *Tetradecanon-(2), β-Oxo-tetradecan, Methyl-n-dodecyl-keton* $C_{14}H_{28}O = CH_3 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei der Destillation eines Gemisches der Bariumsalze der Tridecansäure $C_{13}H_{26}O_2$ und der Essigsäure im Vakuum (KRAFFT, *B.* 15, 1708). — F: 33° bis 34°. Kp: 205—206° bei 100 mm. — Liefert bei der Oxydation Laurinsäure und Essigsäure.

3. *Tetradecanon-(3), γ-Oxo-tetradecan, Äthyl-n-undecyl-keton* $C_{14}H_{28}O = CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Das aus Laurinsäurenitril und Äthylmagnesiumjodid in Gegenwart von Äther entstehende Produkt wird durch Wasser zersetzt (BLAISE, GUÉRIN, *Bl.* [3] 29, 1208). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 34°. Kp_{16}: 152°.

Oxim $C_{14}H_{29}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Methylalkohol). F: 40° (BL., G., *Bl.* [3] 29, 1210).

4. *6-Methylal-tridecan, α-Oxo-β.n-amyl-nonan, n-Amyl-heptyl-acetaldehyd, „Diönanthaldehyd"* $C_{14}H_{28}O = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(CHO) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. B. Neben Önanthsäure, Heptylalkohol und dem „Triönanthaldehyd" $C_{21}H_{40}O$ (Syst. No. 90) beim Behandeln einer ätherischen Önanthollösung mit Natrium (PERKIN, *Soc.* 43, 69; *B.* 16, 1029). — *Darst.* Man trägt innerhalb vier bis fünf Tagen in eine Lösung von 450 g Önanthol in $1^1/_2$—2 Liter Äther 200—210 g Natrium ein, destilliert die ätherische Lösung erst aus dem Wasserbade und dann im Kohlensäurestrome; der bei 250—300° übergehende Anteil wird im Kohlensäurestrome rektifiziert und die bei 255—280° siedende Portion auf —20° abgekühlt; man saugt die ausgeschiedenen Krystalle ab und krystallisiert sie aus Äther um (P.). — Durchsichtige Tafeln. F: 29,5°. Kp: 266—268°. Spez. Gew.: 0,8274 bei 30°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, CS_2, Chloroform und Ligroin. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung, oxydiert sich aber in festem Zustande sehr langsam an der Luft. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ oder mit CrO_3 und Essigsäure CO_2, Capronsäure und Önanthsäure. Mit Ag_2O entstehen Capronsäure, Önanthsäure und „Diönanthsäure" $C_{14}H_{28}O_2$. Wird von Zink und Eisessig in Diönanthylalkohol $C_{14}H_{30}O$ (S. 429) übergeführt. Verbindet sich sehr langsam mit $NaHSO_3$.

15. Oxo-Verbindungen $C_{15}H_{30}O$.

1. *Pentadecanal, α-Oxo-pentadecan* $C_{15}H_{30}O = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CHO$. *B.* Aus α-Oxypalmitinsäure durch Destillation (BLAISE, *C. r.* 138, 699; *Bl.* [3] 31, 493) oder durch Erhitzen auf 275—280° (LE SUEUR, *Soc.* 87, 1896). — Nadeln. F: 24—25° (LE S.). Kp_{25}: 185° (B.); Kp_{25}: 183° (LE S.). Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln (LE S.). — Polymerisiert sich beim Aufbewahren (LE S.).

Trimeres Pentadecanal $C_{45}H_{90}O_3 = C_{14}H_{29} \cdot CH\langle{}^{O-CH(C_{14}H_{29})}_{O-CH(C_{14}H_{29})}\rangle O$ s. Syst. No. 2952.

Oxim des Pentadecanals $C_{15}H_{31}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH:NOH$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 86°. Leicht löslich in kaltem Äther, schwer in kaltem Petroläther, Alkohol, Benzol (LE SUEUR, *Soc.* 87, 1896).

2. *Pentadecanon-(2), β-Oxo-pentadecan, Methyl-n-tridecyl-keton* $C_{15}H_{30}O = CH_3 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Destillation eines Gemenges von myristinsaurem und essigsaurem Barium im luftverdünnten Raume (KRAFFT, *B.* 12, 1669). — Krystalle. F:

39°; Kp: 294°; Kp_{110}: 223,5° (Kr., *B.* 12, 1669). Spez. Gew.: 0,8182 bei 39° (flüssig) (Kr., *B.* 15, 1724). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Essigsäure und Tridecansäure (Kr., *B.* 12, 1669).

3. ***Pentadecanon-(8), ϑ-Oxo-pentadecan, Diheptyl-keton, Caprylon*** $C_{15}H_{30}O$ $= CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CO\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Bei der Destillation von Bariumcaprylat mit dem doppelten Gewicht Calciumhydroxyd (Guckelberger, *A.* 69, 201). Beim Erhitzen von 15 g Caprylsäure mit 8,5 g P_2O_5 auf 210° (Kipping, *Soc.* 63, 453). Durch Überleiten von Caprylsäure über Zinkstaub bei 300°, über fein verteiltes Cadmium bei 270—280°, über Zinkoxyd oder Cadmiumoxyd bei 400°, bezw. 370° (Mailhe, *Ch. Z.* 33, 243, 253; *Bl.* [4] 5, 619). — Krystalle (aus Alkohol). F: 40° (G.), 39—40° (M.). Kp: 178° (G.).

Oxim $C_{15}H_{31}ON = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot C(:N\cdot OH)\cdot[CH_2]_6\cdot CH_3$. Tafeln (aus verdünntem Methylalkohol). F: 19,5—20° (Kipping, *Soc.* 63, 455). Sehr leicht löslich in Methylalkohol, Äther und Ligroin.

4. ***7-Methyl-tetradecanon-(9)*** $C_{15}H_{30}O = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Verseifen des Esters $CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$ mit konz. Schwefelsäure bei 85—95° (Bouveault, Locquin, *Bl.* [3] 31, 1159). — Flüssig. Kp_9: 143—144°. D_4^0: 0,845.

16. Oxo-Verbindungen $C_{16}H_{32}O$.

1. ***Hexadecanal, α-Oxo-hexadecan, Palmitinaldehyd*** $C_{16}H_{32}O = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot CHO$. *B.* Durch Destillation von Bariumpalmitat mit Bariumformiat im Vakuum (Krafft, *B.* 13, 1416). Aus α-Oxy-margarinsäure beim Erhitzen auf 275—280° (Le Sueur, *Soc.* 87, 1892). — Weiße, geruchlose, paraffinähnliche Masse. F: 34° (Le S.). Kp_{29}: 200—202° (Le S.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln (Le S.). — Polymerisiert sich beim Aufbewahren (Le S.).

Trimerer Palmitinaldehyd $C_{48}H_{96}O_3 = C_{15}H_{31}\cdot CH\langle\begin{smallmatrix}O—CH(C_{15}H_{31})\\O—CH(C_{15}H_{31})\end{smallmatrix}\rangle O$ s. Syst. No. 2952.

Oxim des Palmitinaldehyds $C_{16}H_{33}ON = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH:N\cdot OH$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 88° (Le Sueur, *Soc.* 87, 1892). Leicht löslich in Äther und Chloroform; schwer in Petroläther und Benzol.

Dodekachlor-hexadecanal, Dodekachlor-palmitinaldehyd, „Cetylchloral" $C_{16}H_{20}OCl_{12}$. *B.* Man leitet in eine Lösung von Cetylalkohol in Chloroform einen lebhaften Strom von Chlor, erst in der Kälte, dann bei Siedehitze bis zur Sättigung ein (Claus, Dreden, *J. pr.* [2] 43, 150). — Dickes Öl. Siedet auch im Vakuum nicht unzersetzt. Riecht stechend.
Hydrat $C_{16}H_{20}OCl_{12}+H_2O$. Krystallmasse. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Chloroform und CS_2 (Cl., Dr.).
Alkoholat $C_{16}H_{20}OCl_{12}+C_2H_6O$. Krystallmasse (Cl., Dr.).

2. ***Hexadecanon-(2), β-Oxo-hexadecan, Methyl-n-tetradecyl-keton*** $C_{16}H_{32}O$ $= CH_3\cdot[CH_2]_{13}\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Destillation eines Gemisches der Bariumsalze der Pentadecansäure und der Essigsäure im Vakuum (Krafft, *B.* 15, 1707). — F: 43—43,5°. Kp: 230—231°. — Liefert bei der Oxydation Myristinsäure und Essigsäure.

17. Oxo-Verbindungen $C_{17}H_{34}O$.

1. ***Heptadecanal, α-Oxo-heptadecan, Margarinaldehyd*** $C_{17}H_{34}O = CH_3\cdot[CH_2]_{15}\cdot CHO$. *B.* Aus α-Oxy-stearinsäure oder ihrem Lactid durch Erhitzen auf 270—280° (Le Sueur, *Soc.* 85, 832). — Nadeln mit 1 Mol. Alkohol (aus Alkohol). Schmilzt alkoholhaltig bei 52°. Verliert im Vakuum über Schwefelsäure den Krystallalkohol. Krystallisiert aus Petroläther in Nadeln. Die alkoholfreie Verbindung schmilzt bei 36°. Kp_{26}: 203—204°. Leicht löslich in Äther, heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol. — Geht beim Aufbewahren und bei der Umwandlung in die Disulfitverbindung teilweise in eine trimolekulare Modifikation über. Wird durch $KMnO_4$ zu Margarinsäure oxydiert. Reagiert mit Blausäure unter Bildung von Oktadecanol-(2)-nitril-(1).

Trimerer Margarinaldehyd $C_{51}H_{102}O_3 = C_{16}H_{33}\cdot CH\langle\begin{smallmatrix}O—CH(C_{16}H_{33})\\O—CH(C_{16}H_{33})\end{smallmatrix}\rangle O$ s. Syst. No. 2952.

Oxim $C_{17}H_{35}ON = CH_3\cdot[CH_2]_{15}\cdot CH:N\cdot OH$. Platten (aus Essigester). F: 89,5°. Unlöslich in Wasser, Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol; leicht löslich in heißem Alkohol (Le Sueur, *Soc.* 85, 834).

2. ***Heptadecanon-(2), β-Oxo-heptadecan, Methyl-n-pentadecyl-keton*** $C_{17}H_{34}O = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Destillation eines Gemenges von Bariumpalmitat und Bariumacetat im Vakuum (KRAFFT, *B.* **12**, 1671). — F: 48°. Kp: 319—320°; Kp_{110}: 246° (KR., *B.* **12**, 1671). Spez. Gew.: 0,8140 bei 48° (flüssig) (KR., *B.* **15**, 1724). — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Essigsäure und Pentadecansäure $C_{15}H_{30}O_2$ (KR., *B.* **12**, 1671).

3. ***Heptadecanon-(9), ι-Oxo-heptadecan, Di-n-octyl-keton, Nonylon, Pelargon*** $C_{17}H_{34}O = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot[CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Aus 15 g Pelargonsäure und 8 g P_2O_5 bei 210° (KIPPING, *Soc.* **63**, 456). Durch Überleiten von Pelargonsäure über Zinkstaub bei 300°, über fein verteiltes Cadmium bei 270—280°, über Zinkoxyd oder Cadmiumoxyd bei 400° bezw. 380° (MAILHE, *Ch. Z.* **33**, 243, 253; *Bl.* [4] **5**, 619). — Tafeln (aus Methylalkohol). F: 50,5° (K.). Schwer löslich in kaltem Alkohol (K.).

Oxim $C_{17}H_{35}ON = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot C(:N\cdot OH)\cdot[CH_2]_7\cdot CH_3$. Wachsartige Tafeln. F: 11° bis 12° (KIPPING, *Soc.* **63**, 457).

4. ***8-Äthanoyl-pentadecan, β-Oxo-γ-n-heptyl-decan, asymm. Di-n-heptyl-aceton*** $C_{17}H_{34}O = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot[CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Diheptylacetessigsäureäthylester mit 20%iger wäßr. Kalilauge (JOURDAN, *A.* **200**, 115). — Erstarrt nicht bei —18°. Kp: 300—304°. Spez. Gew.: 0,826 bei 17°. — Verbindet sich mit Natriumdisulfit.

18. Oxo-Verbindungen $C_{18}H_{36}O$.

1. ***Octadecanal, α-Oxo-octadecan, Stearinaldehyd*** $C_{18}H_{36}O = CH_3\cdot[CH_2]_{16}\cdot CHO$. *B.* Durch Destillation von Bariumstearat mit Bariumformiat im Vakuum (KRAFFT, *B.* **13**, 1417). — Bläulich schillernde Blätter (aus Äther). F: 63,5°. Kp: 212—213° bei 22 mm, 259—261° bei 100 mm.

2. ***Octadecanon-(2), β-Oxo-octadecan, Methyl-n-hexadecyl-keton*** $C_{18}H_{36}O = CH_3\cdot[CH_2]_{15}\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Destillation eines Gemisches der Bariumsalze der Margarinsäure und Essigsäure im Vakuum (KRAFFT, *B.* **15**, 1707). — F: 51—52°. Kp: 251° bis 252° bei 100 mm. — Liefert bei der Oxydation Palmitinsäure und Essigsäure.

3. ***Octadecanon-(3), γ-Oxo-octadecan, Äthyl-n-pentadecyl-keton*** $C_{18}H_{36}O = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Zinkdiäthyl und Palmitinsäurechlorid (BERTRAND, *Bl.* [3] **15**, 765; PONZIO, DE GASPARI, *G.* **29** I, 471). — Prismen (aus Äther-Alkohol). F: 53° (B.). Kp_{11}: 197,5° (B.). Sehr leicht löslich in Äther und Ligroin (B.).

Oxim $C_{18}H_{37}ON = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_2H_5$. F: 44° (BERTRAND, *Bl.* [3] **15**, 766). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

19. Oxo-Verbindungen $C_{19}H_{38}O$.

1. ***Nonadecanon-(2), β-Oxo-nonadecan, Methyl-n-heptadecyl-keton*** $C_{19}H_{38}O = CH_3\cdot[CH_2]_{16}\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Destillation eines Gemenges von Bariumacetat und Bariumstearat im Vakuum (KRAFFT, *B.* **12**, 1672). Aus Agaricinsäure (Syst. No. 4739) beim Erwärmen mit 10 Tln. konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (THOMS, VOGELSANG, *A.* **357**, 161). Aus Agaricinsäure durch Einw. von Kalium- oder Natriumdichromat in Eisessig bei 70—80° (RIEDEL, *C.* **1909** I, 1403). — Blättchen (aus Alkohol). F: etwas oberhalb 55,5° (KR., *B.* **12**, 1672), 55—56° (TH., V.), 55,5° (R.). Kp_{110}: 266,5° (KR., *B.* **12**, 1672). $D^{55,5}$: 0,8108 (KR., *B.* **15**, 1724). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton (TH., V.), Benzin, Ligroin (R.). — Reduziert bei längerem Kochen FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung (TH., V.). Gibt bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und verd. Schwefelsäure Essigsäure und Margarinsäure (KR., *B.* **12**, 1672; vgl. TH., V., *A.* **357**, 163).

Oxim $C_{19}H_{39}ON = CH_3\cdot[CH_2]_{16}\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 76° bis 77° (TH., V., *A.* **357**, 162), 76,5—77,5° (R., *C.* **1909** I, 1403).

2. ***Nonadecanon-(4), δ-Oxo-nonadecan, Propyl-pentadecyl-keton*** $C_{19}H_{38}O = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Zinkdipropyl und Palmitinsäurechlorid (BERTRAND, *Bl.* [3] **15**, 766). — F: 50,5°. Kp_{11}: 211° (nicht unzersetzt). Schwer löslich in Alkohol.

Oxim $C_{19}H_{39}ON = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. F: 28° (BERTRAND, *Bl.* [3] **15**, 766).

3. ***Nonadecanon-(10), κ-Oxo-nonadecan, Di-n-nonyl-keton, Caprinon*** $C_{19}H_{38}O = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot CO\cdot[CH_2]_8\cdot CH_3$. *B.* Bei der Destillation von Calciumcaprinat

(GRIMM, *A.* 157, 270). — Blättchen (aus Alkohol). F: 58°. Siedet größtenteils unzersetzt oberhalb 350°. — Konz. Salpetersäure bildet Caprinsäure und andere Körper.

4. *9-Äthanoyl-heptadecan*, *β-Oxo-γ-n-octylundecan*, *asymm. Dioctylaceton* $C_{19}H_{38}O = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot[CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Dioctylacetessigsäureäthylester mit alkoholischer Kalilauge (GUTHZEIT, *A.* 204, 10). — Flüssig. Kp: 325—330°.

20. Oxo-Verbindungen $C_{20}H_{40}O$.

1. *Eikosanon-(3)*, *γ-Oxo-eikosan*, *Äthyl-heptadecyl-keton* $C_{20}H_{40}O = CH_3\cdot[CH_2]_{16}\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. $Zn(C_2H_5)_2$ auf 2 Mol.-Gew. Stearinsäurechlorid (PONZIO, DE GASPARI, *G.* 29 I, 474). — Blättchen (aus Alkohol). F: 60—61°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in den anderen organischen Solvenzien.

Oxim $C_{20}H_{41}ON = C_{17}H_{35}\cdot C(:NOH)\cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 55,5—56,5°. Schwer löslich in Alkohol und Petroläther, ziemlich löslich in Äther und Aceton (PONZIO, DE GASPARI, *G.* 29 I, 474).

2. *Eikosanon-(7)*, *η-Oxo-eikosan*, *Hexyl-n-tridecyl-keton* $C_{20}H_{40}O = CH_3\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Bei der Destillation eines Gemisches der Bariumsalze der Myristinsäure und Önanthsäure im Vakuum (KRAFFT, *B.* 15, 1717). — Fest. Kp: 210° bis 211° bei 11 mm.

21. Dokosanon-(7), η-Oxo-dokosan, Hexyl-pentadecyl-keton $C_{22}H_{44}O = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot CO\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$.

B. Bei der Destillation eines Gemisches der Bariumsalze der Palmitinsäure und der Önanthsäure im Vakuum (KRAFFT, *B.* 15, 1718). Entsteht in kleiner Menge neben $(C_6H_{13})_2CO$ und $(C_{15}H_{31})_2CO$ durch Erhitzen eines Gemisches von Önanthsäure und Palmitinsäure mit P_2O_5 (KIPPING, *Soc.* 63, 462). — Tafeln. F: 56° bis 57° (KI.). Kp_{10}: 231° (KR.).

Oxim $C_{22}H_{45}ON = C_{15}H_{31}\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_{13}$. Nadeln (aus verdünntem Methylalkohol). F: 35—36° (KIPPING, *Soc.* 63, 464).

22. Trikosanon-(12), μ-Oxo-trikosan, Di-n-undecyl-keton, Lauron $C_{23}H_{46}O = CH_3\cdot[CH_2]_{10}\cdot CO\cdot[CH_2]_{10}\cdot CH_3$.

B. Bei der Destillation von Calciumlaurinat (OVERBECK, *A.* 84, 289). Bei allmählichem Eintragen von 7 g P_2O_5 in 10 g Laurinsäure bei 220° (KIPPING, *Soc.* 57, 981). — Schuppen. F: 69° (KRAFFT, *B.* 15, 1712). Über die Flüchtigkeit im Vakuum s. HANSEN, *B.* 42, 213. Spez. Gew. (gegen Wasser von 4°): 0,8086 bei 69° (flüssig), 0,7888 bei 90,9° (KRAFFT, *B.* 15, 1712). Unlöslich in kaltem Alkohol.

Oxim $C_{23}H_{47}ON = (C_{11}H_{23})_2C:N\cdot OH$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 39—40° (KIPPING, *Soc.* 57, 983). Leicht löslich in Benzol und Ligroin.

23. Tetrakosanon-(7), η-Oxo-tetrakosan, Hexyl-n-heptadecyl-keton $C_{24}H_{48}O = CH_3\cdot[CH_2]_{16}\cdot CO\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$.

B. Bei der Destillation eines Gemisches der Bariumsalze der Stearinsäure und der Önanthsäure im Vakuum (KRAFFT, *B.* 15, 1718). — Kp_{10}: 248°.

24. Heptakosanon-(14), Di-n-tridecyl-keton, Myriston $C_{27}H_{54}O = CH_3\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO\cdot[CH_2]_{12}\cdot CH_3$.

B. Bei der Destillation von myristinsaurem Calcium (OVERBECK, *A.* 84, 290). Aus 15 g Myristinsäure und 8 g P_2O_5 bei 200° (KIPPING, *Soc.* 63, 458). — Schuppen (aus absolutem Alkohol). F: 76,3° (KRAFFT, *B.* 15, 1713). Über die Flüchtigkeit im Vakuum s. HANSEN, *B.* 42, 213. Spez. Gew. (gegen Wasser von 4°): 0,8013 bei 76,3° (flüssig), 0,7966 bei 80,8°, 0,7922 bei 90,9° (KRAFFT, *B.* 15, 1713).

Oxim $C_{27}H_{55}ON = (C_{13}H_{27})_2C:N\cdot OH$. *B.* Aus Myriston und Hydroxylamin (SPIEGLER, *M.* 5, 242). — Platten (aus Essigsäure und aus Alkohol). F: 51° (SP.), 47—48° (KIPPING, *Soc.* 63, 459).

25. Lactaron $C_{29}H_{58}O = CO(C_{14}H_{29})_2$.

B. Beim Glühen von lactarsaurem Barium (Syst. No. 162) (CHUIT, *Bl.* [3] 2, 158). — Blättchen (aus Alkohol). F: 81,5—82,5°.

26. Hentriakontanon-(16), Di-n-pentadecyl-keton, Palmiton $C_{31}H_{62}O = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot CO\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH_3$.

B. Palmitinsäure wird mit 1/4 ihres Gewichts an Kalk

destilliert (PIRIA, *A.* 82, 249; MASKELYNE, *J.* 1855, 519). Beim allmählichen Eintragen von 6 g P_2O_5 in 10 g Palmitinsäure bei 200—210° (KIPPING, *Soc.* 57, 985). — Blättchen (aus Alkohol). F: 82,8° (KRAFFT, *B.* 15, 1714). Über die Flüchtigkeit im Vakuum s. HANSEN, *B.* 42, 213. Spez. Gew. (gegen Wasser von 4°): 0,7997 bei 82,8° (flüssig), 0,7947 bei 90,9° (KR.). — Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$ (LIMPRICHT, *A.* 94, 246). Wird von Oxydationsmitteln sehr schwer angegriffen; es entstehen hierbei Buttersäure und Essigsäure (HERCZ, *A.* 186, 267). Einw. von Salpetersäure: FILETI, PONZIO, *J. pr.* [2] 55, 194.

Oxim $C_{31}H_{63}ON = (C_{15}H_{31})_2C:N\cdot OH$. Nadeln (aus Eisessig). F: 59° (KIPPING, *Soc.* 57, 986).

27. Pentatriakontanon-(18), Di-n-hexadecyl-keton, Stearon $C_{35}H_{70}O = CH_3\cdot[CH_2]_{16}\cdot CO\cdot[CH_2]_{16}\cdot CH_3$. *B.* Bei der Destillation der Stearinsäure für sich oder besser mit Kalk (HEINTZ, *J.* 1855, 515, 516). Beim Eintragen von 1 Tl. P_2O_5 in 2 Tle. reine Stearinsäure bei 210° (KIPPING, *Soc.* 57, 538). — Blättchen. F: 87,8° (H.), 88,4° (KRAFFT, *B.* 15, 1715). Über die Flüchtigkeit im Vakuum s. HANSEN, *B.* 42, 213. Spez. Gew. (gegen Wasser von 4°): 0,7979 bei 89,4° (flüssig), 0,7932 bei 95° (KR.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol und siedendem Äther (H.).

Oxim $C_{35}H_{71}ON = (C_{17}H_{35})_2C:N\cdot OH$. Amorph. F: 62—63° (SPIEGLER, *M.* 5, 203).

Dibromstearon $C_{35}H_{68}OBr_2$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf Stearon (HEINTZ, *J.* 1855, 517). — Blätter. 72°. Ziemlich löslich in Äther.

28. Keton $C_{53}H_{106}O$(?). *V.* In den Cocablättern (HESSE, *A.* 271, 220). — Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 66°.

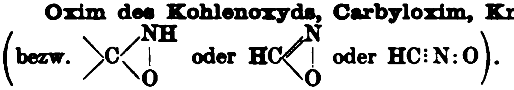
2. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O$.

1. Kohlenoxyd CO. Als einfachste Oxo-Verbindung der Reihe $C_nH_{2n-2}O$ kann das Kohlenoxyd aufgefaßt werden, das aber zu denjenigen Kohlenstoff-Verbindungen gehört, welche man in der anorganischen Chemie zu behandeln pflegt. Vgl. darüber die Handbücher der anorganischen Chemie, z. B. GMELIN-KRAUTS Handbuch der anorganischen Chemie, 7. Aufl., Bd. I. Abteilung 3 [Heidelberg 1911], S. 549—586.

Imid des Kohlenoxyds, Carbylamin >C:NH. Möglicherweise besitzt die Blausäure (Syst. No. 156) diese Konstitution.

Halogenimide des Kohlenoxyds, Carbyl-halogenamine >C:NHalg sind vielleicht die bisher als Halogencyanide Halg·CN aufgefaßten Verbindungen (Syst. No. 204) (vgl. CHATTAWAY, WADMORE, *Soc.* 81, 191).

Oxim des Kohlenoxyds, Carbyloxim, Knallsäure CHON = >C:N·OH



Literatur: SCHOLL, R., Entwicklungsgeschichte und kritisch-experimenteller Vergleich der Theorien über die Natur der sog. Knallsäure und ihrer Derivate [München und Leipzig, 1893]. — WIELAND, H., Die Knallsäure. AHRENSsche Sammlung chemisch und chemisch-technischer Vorträge, Bd. XIV [Stuttgart 1909], S. 385—461.

Geschichtliches: Das Quecksilbersalz der Knallsäure — Knallquecksilber — wurde im Jahre 1800 von HOWARD (*Philos. Transact. of the Roy. Soc.* 1800, 204) entdeckt. LIEBIG, GAY-LUSSAC (*A. ch.* [2] 25, 295) ermittelten die empirische Zusammensetzung des knallsauren Silbers. — Zur Konstitution der Knallsäure vgl.: NEF, *A.* 280, 303; LEY, KISSEL, *B.* 32, 1365; SCHOLL, *B.* 32, 3492; WIELAND, HESS, *B.* 42, 1348; PALAZZO, *G.* 39 II, 252. — Die Molekulargröße des knallsauren Natriums stellte LOTHAR WÖHLER (*B.* 38, 1357) fest.

B. Knallquecksilber $Hg(CON)_2$ entsteht beim Versetzen einer salpetersauren Quecksilberlösung mit Alkohol (HOWARD, *Philos. Transact. of the Roy. Soc.* 1800, 204; *Gilberts Ann.* 37, 75; vgl. WÖHLER, THEODOROVITS, *B.* 38, 1345). Durch Einw. von $HgCl_2$ auf Natriumnitromethan in wäßr. Lösung bei 0° entsteht ein Niederschlag, der beim Kochen mit verdünnter Salzsäure Knallquecksilber liefert (JONES, *Am.* 20, 33; vgl. NEF, *A.* 280, 276; WÖHLER, *B.* 38, 1352). Knallsilber AgCON entsteht durch Behandlung von Chloroform-

aldoxim ClHC:NOH oder Chlorformaldoxim-acetat ClHC:N·O·OC·CH_3 mit $AgNO_3$ (NEF, *A.* 280, 310; BIDDLE, *A.* 310, 19; *B.* 38, 3858; vgl. WÖHLER, *B.* 38, 1353); bei der Zers. von methylnitrosolsaurem Silber mit verd. Salpetersäure (WIELAND, HESS, *B.* 42, 4181); beim Kochen von Methylnitrolsäure HC(NO_2):NOH mit verd. Salpetersäure oder Wasser in Gegenwart von $AgNO_3$ (WIEL. *B.* 40, 420); aus dem Kaliumsalz der Aminomethylnitrolsäure H_2N·C(NO_2):NOH durch $AgNO_3$ und HNO_3 (WIEL., *B.* 42, 820). Knallsilber entsteht auch, wenn man 0,5 g Formamidoxim mit 1 g $AgNO_3$ mischt, mit 2 ccm Salpetersäure (D: 1,15) versetzt und dann 2 ccm konz. Salpetersäure (D: 1,4) hinzugibt (WIEL., *B.* 42, 821).

Darstellung von Knallquecksilber. Man löst 50 g Quecksilber in 600 g Salpetersäure (D: 1,4) und gießt die noch etwa 70° warme Lösung allmählich und unter Umschütteln in 550 g Alkohol (von 98,5%); nach Beendigung der Reaktion fällt man mit 1 l Wasser (BECKMANN, *B.* 19, 993; LOBRY DE BRUYN, *B.* 19, 1370). Man fügt zu einer Lösung von Quecksilber in überschüssiger, verd. Salpetersäure eine konz. wäßr. Lösung von Malonsäure, gibt eventuell noch einige Tropfen $NaNO_2$-Lösung hinzu und krystallisiert das abgeschiedene Knallquecksilber aus siedendem Wasser um (ANGELICO, *R. A. L.* [5] 10 I, 477). Zur Reinigung kann man auch das Knallquecksilber in KCN lösen und die Lösung durch eine verdünnte Säure fällen (STEINER, *B.* 9, 787). — *Darstellung von Knallsilber:* Man löst 5 g Silber in 100 ccm Salpetersäure (D: 1,34), gießt die noch warme Lösung in 150 ccm Weingeist von 90% und erwärmt 5—10 Minuten (NEF, *A.* 280, 308).

Eine äther. Lösung von freier Knallsäure kann man erhalten, wenn man die wäßr. Lösung von Knallnatrium (S. 722) mit kalter verd. Schwefelsäure ansäuert und mit Äther ausschüttelt (WIEL., HESS, *B.* 42, 1352).

Chemisches Verhalten (meist an den Salzen der Knallsäure untersucht). Bei starker Kühlung ist die freie Knallsäure in ätherischer Lösung einige Zeit haltbar. Sie läßt sich mit eiskalten Ätherdämpfen im Vakuum unzersetzt verflüchtigen, ist also bei niederer Temperatur (ca. —5°) auch als Gas in freiem Zustande existenzfähig (WIEL., HESS, *B.* 42, 1348, 1353). Beim Stehen verschwindet bald alle Knallsäure aus der äther. Lösung; sie verwandelt sich unter Erwärmung in Metafulminursäure HC—C(:N·OH)—C:N·OH (N———O, Ring über die beiden äußeren C) (Syst. No. 4298) und etwas Isocyanilsäure $(CHON)_x$ (S. 723) (SCHOLVIEN, *J. pr.* [2] 32, 464; WIEL., HESS, *B.* 42, 1348). Über den Mechanismus der Polymerisation zu Metafulminursäure vgl.: WIEL., HESS, *B.* 42, 1350; PALAZZO, *G.* 39 II, 256. Knallsäure besitzt einen furchtbaren, die Blausäure an Heftigkeit weit übertreffenden Geruch; bei der Polymerisation zu Metafulminursäure kommt dieser Geruch zum Verschwinden (WIEL., H., *B.* 42, 1353). — Kocht man Knallquecksilber längere Zeit mit Wasser, so entsteht fulminursaures Quecksilber (LIEBIG, *A.* 95, 282; EHRENBERG, *J. pr.* [2] 32, 98). Beim Kochen mit KCl-Lösung wird fulminursaures Kalium gebildet (LIEBIG, *A.* 95, 283; SCHISCHKOW, *A.* 97, 56). — Knallquecksilber zerfällt bei der Einw. von Zink und Schwefelsäure, Zinn und Salzsäure oder Zinkstaub und Ammoniak unter Bildung von Kohlensäure und Ammoniak (CARSTANJEN, EHRENBERG, *J. pr.* [2] 25, 241). Bei der Einw. von Salzsäure und Eisenvitriol entsteht Blausäure (SCHISCHKOW, *A. Spl.* 1, 108). Natriumamalgam erzeugt aus Knallquecksilber Knallnatrium (EHRENBERG, *J. pr.* [2] 32, 230). — Bei der Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf Knallnatrium entstehen Ammoniak, Kohlensäure und Blausäure (E., *J. pr.* [2] 32, 234). Leitet man Chlor unter Kühlung in eine wäßr. Suspension von Knallquecksilber, so entstehen neben Kohlensäure und Polymerisationsprodukten der freien Knallsäure Dichlorfuroxan ClC———CCl / ‖ ‖>O / N—O—N und Chlorcyan (WIELAND, *B.* 42, 4197; vgl. HOLLEMANN, *R.* 10, 77). Überschüssiges Chlor, ohne Kühlung zu unter Wasser befindlichem Knallquecksilber geleitet, erzeugt Chlorcyan und Chlorpikrin (KEKULÉ, *A.* 101, 206; vgl. WIEL., *B.* 42, 4197). Schüttelt man die wäßr. Suspension von Knallquecksilber unter Kühlung mit Brom, so erhält man Dibromfuroxan (WIEL., *B.* 42, 4193). — Bei der Einw. von gekühlter Salzsäure auf Knallnatrium oder Knallsilber entsteht Chlorformaldoxim (NEF, *A.* 280, 306; SCHOLL, *B.* 27, 2816). Erwärmt man Knallquecksilber mit Salzsäure, so erfolgt Zerfall in Hydroxylamin und Ameisensäure (CARSTANJEN, EHRENBERG, *J. pr.* [2] 25, 232; E., *J. pr.* [2] 30, 67; STEINER, *B.* 16, 1484, 2419; DIVERS, KAWAKITA, *Soc.* 45, 17). Auch Bromwasserstoffsäure erzeugt Hydroxylamin (C., E., *J. pr.* [2] 25, 235). In konz. Jodwasserstoffsäure löst sich Knallquecksilber unter Entwicklung von Kohlensäure; beim Verdunsten der Lösung scheidet sich Jod aus und die Lösung hält Ammoniak (C., E., *J. pr.* [2] 25, 236). Beim Erwärmen von Knallquecksilber mit verd. Schwefelsäure entstehen Kohlensäure, Ammoniak, Hydroxylamin und Mercurosulfat (C., E., *J. pr.* [2] 25, 237; D., K., *Soc.* 45, 18). — Bei der Einw. von nascierender salpetriger Säure auf Knallnatrium bildet sich Methylnitrolsäure (PALAZZO, *R. A. L.* [5] 16 I, 550). Einw. von As_2O_3 auf Knallquecksilber in natronalkalischer Lösung: GUTMANN, *B.* 42, 3630. — Bei der Einw. von Schwefelwasserstoff auf eine wäßr. Suspension von Knall-

quecksilber erfolgt Zers. unter Bildung von Rhodanammonium, Quecksilbersulfid und Kohlensäure (Kekulé, *A*. 101, 209). Bei der Zers. von lufttrocknem Knallquecksilber in äther. Suspension durch trocknen Schwefelwasserstoff erhielt Steiner (*B*. 8, 1177; 9, 779) eine Verbindung $C_2H_4O_2N_2S$ (S. 723). — Erhitzt man Knallquecksilber mit wäßr. Ammoniak auf 60—70°, so tritt Zerlegung in HgO, Harnstoff, Guanidin und Fulmitetraguanurat $C_7H_{13}O_3N_{12}$ (S. 723) ein (Steiner, *B*. 8, 521; 9, 786). Beim Erhitzen mit Ammoniak auf 70° in geschlossenen Röhren entsteht daneben Fulmitriguanurat $C_6H_{11}O_3N_9$ (S. 723) (St., *B*. 8, 522; 9, 786). Beim Digerieren von Knallquecksilber mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Gefäß (bei 80°) erfolgt Bildung von basischem fulminursaurem Quecksilber und von Ammoniumcarbonat (Steiner, *B*. 9, 781). Knallkupfer, in Gegenwart von Ammoniak mit Schwefelwasserstoff behandelt, liefert Harnstoff und Rhodanammonium (Gladstone, *A*. 66, 1).

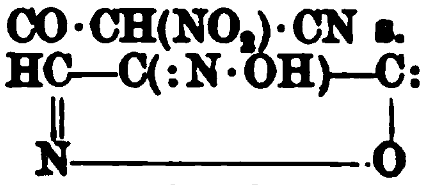
Bei der Einw. von Äthyljodid auf Knallsilber entstehen Äthylisocyanat und Äthylcyanurat (Nef, *A*. 280, 339). Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf Knallnatrium entsteht ein polymerer Methyläther $C_6H_9O_3N_3$ vom Schmelzpunkt 149° (S. 723) (Palazzo, Tamburello, *G*. 37 I, 40). — Acetylchlorid wirkt auf Knallquecksilber lebhaft ein und erzeugt Acetylisocyanat $CH_3\cdot CO\cdot N:CO$, $HgCl_2$, wenig HCN, Acetylharnstoff und a.b-Diacetylharnstoff (Scholl, *B*. 23, 3509). — Wäßr. Rhodanwasserstoffsäure wirkt auf Knallquecksilber ein unter Bildung von Quecksilberrhodanid, Ammoniumrhodanid und Kohlensäure (Ehrenberg, *J. pr.* [2] 30, 62). Rhodanammonium wirkt auf Knallquecksilber unter Bildung von fulminursaurem Ammonium und von Quecksilberrhodanid (E., *J. pr.* [2] 30, 64). Trägt man Knallquecksilber in eine warme konz. Lösung von Thioharnstoff ein, so entstehen CO_2, HgS, $Hg(SCN)_2$ und Harnstoff (Scholvien, *J. pr.* [2] 32, 486). — Einw. von Quecksilberdiäthyl auf Knallquecksilber: Grigorowitsch, *C*. 1906 I, 743. — Bei der Einw. von Knallquecksilber auf Benzol in Gegenwart einer Mischung von $AlCl_3$, $AlCl_3+6H_2O$ und $Al(OH)_3$ entstehen syn-Benzaldoxim, Benzonitril und Benzaldehyd (Scholl, *B*. 32, 3492). Durch Eintragen von Knallquecksilber in erhitztes Phenol entsteht Carbamidsäurephenylester (Sch., Kacer, *B*. 33, 51). Benzoylchlorid reagiert mit Knallnatrium unter Bildung einer bei 138° schmelzenden Verbindung (Palazzo, Tamburello, *G*. 37 I, 43). Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Knallquecksilber entsteht a.b-Dibenzoylharnstoff (Holleman, *R*. 10, 70). Anilin reagiert mit Knallquecksilber unter Bildung von Phenylharnstoff und Diphenylguanidin (Steiner, *B*. 8, 519).

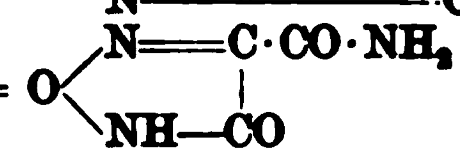
Knallsaure Salze, Fulminate. Die Salze der Knallsäure sind sehr explosiv und äußerst giftig. Über letztere Eigenschaft vgl.: Schischkow, *A. Spl.* 1, 109. — Ammoniumsalz. Hygroskopische Krystalle (E. Davy, *Berz. Jahresber.* 12, 122). — Natriumsalz, Natriumfulminat, Knallnatrium: a) Wasserhaltiges Salz $NaCON+H_2O$. *Darst.* Man schüttelt 32 g Knallquecksilber, verteilt in 125 ccm Wasser, mit 75 g Natriumamalgam (von 3%) und verdunstet die resultierende Lösung auf Uhrgläsern über CaO und H_2SO_4 (Nef, *A*. 280, 307; Scholl, *B*. 27, 2018; vgl. Ehrenberg, *J. pr.* [2] 32, 231). Prismen aus Wasser. Explodiert beim Reiben oder Erhitzen äußerst heftig. Sehr zersetzlich. Verwittert an der Luft. — b) Wasserfreies Salz NaCON. *B.* Aus Knallquecksilber und Natriumamalgam in Alkohol, sowie auch aus dem wasserhaltigen Salz bei langem Stehen über konz. Schwefelsäure (Lothar Wöhler, *B*. 38, 1355). Nadeln. — Kaliumsalz. Farblose Prismen. Zerfließlich (E. Davy). — Kupfersalz. Vgl. darüber: E. Davy, *Berz. Jahresber.* 12, 126; Warren, *J*. 1888, 718. — Silbersalz, Silberfulminat, Knallsilber AgCON. Die Zusammensetzung wurde von Liebig, Gay-Lussac (*A. ch.* [2] 25, 295) ermittelt. Darst. s. S. 720 bei Knallsäure. Weiße Nadeln aus heißem Wasser (Liebig, *A. ch.* [2] 24, 297). Äußerst explosiv (Nef, *A*. 280, 308; vgl. Wieland, *B*. 40, 420). 1 Liter der wäßr. Lösung hält bei 13° 0,075 g und bei 30° 0,18 g Salz (Holleman, *R*. 15, 160). Unlöslich in Salpetersäure (Wiel., *B*. 40, 420). Zers. durch Salzsäure: Divers, Kawakita, *Soc.* 47, 69. — AgCON+NaCON. Blättchen (Liebig, *A. ch.* [2] 24, 316). — AgCON+KCON. Blättchen. Löslich in 8 Tln. siedendem Wasser (L., *A. ch.* [2] 24, 315; vgl. Nef, *A*. 280, 311). — Goldsalz. Vgl. darüber E. Davy, *Berz. Jahresber.* 12, 128. — Magnesiumsalz. Prismen. Löslich in Wasser und Alkohol (E. Davy). — Calciumsalz. Hygroskopische Krystalle. Schwer löslich in Wasser (E. D.). — Strontiumsalz. Nadeln (E. D.). — Bariumsalz. Nadeln oder Prismen. Löslich in Alkohol (E. D.). — Cadmiumsalz. Nadeln. Etwas löslich in Wasser (E. D.). — Zinksalz, Zinkfulminat, Knallzink. *B.* 1 Tl. Knallquecksilber, 2 Tle. Zink und Wasser bleiben in der Kälte stehen (E. Davy, *Berz. Jahresber.* 12, 120). Tafeln. Liefert beim Behandeln mit Barythydrat ein Zink-Barium-Salz der Knallsäure, aus welchem durch Schwefelsäure ein saures Zinksalz der Knallsäure entsteht (Fehling, *A*. 27, 131). — Mercurosalz. Vgl. darüber E. Davy, *Berz. Jahresber.* 12, 127. — Mercurisalz, Quecksilberfulminat, Knallquecksilber $Hg(CON)_2$. Literatur: Knoll, R., Das Knallquecksilber und ähnliche Sprengstoffe [Wien 1908]; Escales, R. und Stettbacher, A., Initialexplosivstoffe [Leipzig 1917], S. 65—154. Darst. s. S. 721. Knallquecksilber krystallisiert aus Alkohol wasserfrei, aus Wasser in Nadeln mit $^1/_2$ H_2O (Schischkow, *A*. 97, 54). Spez. Gew. des wasserfreien Knallquecksilbers 4,42: Berthelot, Vieille, *A. ch.* [5] 21, 569. 1 Liter wäßr.

Lösung hält bei 12° 0,71 g und bei 49° 1,7381 g Salz (HOLLEMAN, *R.* 15, 159). Elektrische Leitfähigkeit: LEY, KISSEL, *B.* 32, 1364. Knallquecksilber explodiert beim Erhitzen, Reiben, Schlagen, Übergießen mit konz. Schwefelsäure, sowie bei elektrischer Zündung mit großer Heftigkeit. Beim Erhitzen im geschlossenen Raum erfolgt die Zersetzung nach der Gleichung: $Hg(CON)_2 = Hg + N_2 + 2CO$. 284 g (1 Mol.-Gew.) des Salzes entwickeln hierbei 116,000 Cal. (bei konstantem Volumen) (BERTHELOT, VIEILLE). Eine selbst konz. Kalilauge wirkt bei gewöhnlicher Temp. auf Knallquecksilber nicht ein; beim Zusatz kleiner Mengen Knallquecksilber zu erwärmter Kalilauge tritt äußerst heftige Reaktion ein und es entsteht ein olivgrüner, stickstoffhaltiger Niederschlag (SCHISCHKOW, *A.* 97, 67). Knallquecksilber findet, meist im Gemisch mit anderen Sprengstoffen, ausgedehnte Anwendung bei der Herstellung von Sprengkapseln und Zündhütchen zur Initialzündung. Volumetrische Bestimmung des Knallquecksilbers: BROWNSDON, *Chem. N.* 89, 303. — $Hg(CON)_2 + 2NaCON + 4H_2O$. *B.* Entsteht durch Zusammenbringen der Komponenten oder bei der Einw. von (1 At.-Gew.) Natrium auf in Wasser verteiltes Knallquecksilber (EHRENBERG, *J. pr.* [2] 32, 232). Blätter. Leicht löslich in Wasser. — Thallosalz TlCON. *B.* Entsteht, wenn Thalliumfeilspäne auf in Wasser suspendiertes Knallquecksilber einwirken (HAWLEY, *Am. Soc.* 29, 302). Nadeln. Bräunt sich an der Luft oder beim längeren Erhitzen auf 140° und wird dabei unexplosiv. Leicht löslich in Wasser, die wäßr. Lösung zersetzt sich schnell. — Bleisalz. Krystallinischer Niederschlag (E. DAVY, *Berz. Jahresber.* 12, 125). — Chromisalz. Gelbgrüne Krystalle. Leicht löslich in Wasser (E. DAVY). — Manganosalz. Vgl. darüber E. DAVY, *Berz. Jahresber.* 12, 123. — Eisensalz. Vgl. darüber E. DAVY. — Ferronatriumsalz, Ferroknallnatrium $Na_4Fe(CNO)_6 + 18H_2O$. *B.* Aus Knallnatrium und $FeSO_4$ (NEF, *A.* 280, 335). Lange, gelbe Nadeln. Unbeständig. Die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ tief purpurrot gefärbt. — Kobaltsalz. Gelbe Prismen. Etwas löslich in Wasser (E. DAVY). — Nickelsalz. Gelbgrüne Krystallkrusten. Schwer löslich in Wasser (E. D.). — Palladiumsalz. Olivbraun. Unlöslich in Wasser (E. D.). — Platinsalz. Gelbraune Prismen. Unlöslich in Wasser.

Polymere der Knallsäure.

Fulminursäure $C_3H_3O_3N_3 = NH_2 \cdot CO \cdot CH(NO_2) \cdot CN$ s. bei Malonsäure, Syst. No. 171.

Metafulminursäure $C_3H_3O_3N_3$ =  s. Syst. No. 4298.

Isofulminursäure $C_3H_3O_3N_3$ =  s. Syst. No. 4602.

Isocyanilsäure s. u.

Umwandlungsprodukte der Knallsäure bezw. ihrer Salze, deren Konstitution nicht feststeht.

Polymerer Methyläther der Knallsäure $C_6H_9O_3N_3$ (das Mol.-Gew. ist kryoskopisch bestimmt). *B.* Aus knallsaurem Natrium (10 g) in 100 ccm Wasser durch 19 g Dimethylsulfat unter 0° (PALAZZO, TAMBURELLO, *C.* 1907 I, 26; *G.* 37 I, 40). — Weiße Nadeln. F: 149°.

Isocyanilsäure $(CHON)_x$. *B.* Entsteht neben Metafulminursäure (Syst. No. 4298) durch Polymerisation der freien Knallsäure in ätherischer Lösung (SCHOLVIEN, *J. pr.* [2] 32, 476). — Nadeln (aus heißem Wasser). Verpufft nicht beim Erhitzen. Löslich bei 20° in 400 Tln. Wasser, sehr leicht in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Krystallisiert unverändert aus konz. Salzsäure. Beim Kochen mit konz. Kalilauge färbt sich die Lösung intensiv rotviolett und durch Alkohol wird ein rotviolettes Salz niedergeschlagen.

Fulmitriguanurat $C_6H_{11}O_3N_9$. *B.* Beim Erhitzen von Knallquecksilber mit Ammoniak auf 70° im zugeschmolzenen Rohr, neben Guanidin, Harnstoff und Fulmitetraguanurat (STEINER, *B.* 8, 522; 9, 784). — Nadeln, leicht löslich in warmem Wasser, schwer in kaltem, unlöslich in Alkohol. Zerfällt mit verdünnter Salzsäure bei 150° vollständig in CO_2 und NH_3. Alkoholisches Ammoniak erzeugt bei 120° CO_2 und Guanidin. Reagiert neutral, verbindet sich aber mit Metalloxyden. — $Ag_2C_6H_9O_3N_9$.

Fulmitetraguanurat $C_7H_{12}O_3N_{12}$. *B.* Aus Knallquecksilber und wäßr. Ammoniak bei 60—70°. Wird die ammoniakalische Lösung verdunstet, so scheidet sich zunächst ein Quecksilbersalz ab, aus dem durch H_2S amorphes Fulmitetraguanurat gewonnen wird (STEINER, *B.* 8, 521). Das Filtrat vom Quecksilbersalz wird weiter verdunstet und dann mit HCl schwach angesäuert, wobei in kleinen Nadeln krystallisiertes Fulmitetraguanurat erhalten wird. Dasselbe verhält sich gegen alkoholisches Ammoniak und Schwefelsäure wie Fulmitriguanurat.

Verbindung $C_3H_4O_2N_2S$. *B.* Trocknes Knallquecksilber wird unter absolutem Äther durch trocknen H_2S zerlegt (STEINER, *B.* 8, 1177; 9, 779). — Krystallnadeln. In Wasser unlöslich, löslich in Äther und Alkohol. Verpufft unter 100°. Zerfällt in ätherischer Lösung mit H_2S in Rhodanammonium und Oxalsäure. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser in CO_2 und Rhodanammonium.

Kohlenstoffmonosulfid CS. Ist bisher nicht erhalten worden. Über neuere Versuche zu seiner Darstellung vgl.: THOMSEN, *Z. a. Ch.* **34**, 187; STOCK, KÜCHLER, *B.* **38**, 4336; NORMAN SMITH, *Chem. N.* **89**, 25.

2. Oxo-äthylen, Keten $C_2H_2O = CH_2:CO$. *Literatur:* H. STAUDINGER, Die Ketene [Stuttgart 1912]. — *B.* Beim Erhitzen von Essigsäureanhydrid mit einem glühenden Platindraht (WILSMORE, *Soc.* **91**, 1938; vgl. W., STEWART, *B.* **41**, 1025; STAUDINGER, KLEVER, *B.* **41**, 1516). Durch Behandlung von Bromacetylbromid in Äther oder Essigester mit Zinkspänen (STAUDINGER, KLEVER, *B.* **41**, 595; ST., KUBINSKY, *B.* **42**, 4213). — Farbloses Gas von eigentümlichem, unerträglichem Geruch. Es läßt sich durch Abkühlen zu einer farblosen Flüssigkeit kondensieren, die zu einer festen weißen Masse erstarrt, sowie in Form eines weißen, schneeähnlichen Krystallpulvers gewinnen (ST., KL.; W.). F: —151°; Kp: —56° (ST., KL.). — Keten ist indifferent gegen Sauerstoff. Liefert beim Einleiten in Wasser Essigsäure (W.; ST., KL.). Verbindet sich mit Alkoholen zu Essigsäureester (W.; ST., KL.), z. B. mit Amylalkohol zu Amylacetat (ST., KL.), mit Ammoniak zu Acetamid (W.), mit Anilin zu Acetanilid, mit Phenylhydrazin zu Acetylphenylhydrazin (ST., KL.). Reagiert mit Brom in ätherischer Lösung unter Bildung von α-Bromacetylbromid (ST., KL.). Die ätherische Lösung des Ketens färbt sich beim Stehen unter Polymerisation dunkel (ST., KL.). Hierbei entsteht Cyclobutandion-(1.3) (CHICK, WILSMORE, *Soc.* **93**, 946; **97**, 1980; ST., BEREZA, *B.* **42**, 4912). Metallchloride ($ZnCl_2$, $FeCl_3$) sowie konz. Schwefelsäure wirken gleichfalls polymerisierend, desgl. Natrium und Kalium, sowie tertiäre organische Basen wie Pyridin (wobei neben Harz Dehydracetsäure entsteht) (ST., KL.).

Verbindungen, welche als funktionelle Derivate des Ketens und seiner Substitutionsprodukte aufgefaßt werden können.

Äthyl-α-Chlorvinyl-äther, α-Chlor-α-äthoxy-äthylen $C_4H_7OCl = CH_2:CCl\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Trichloräthan $CH_3\cdot CCl_3$ und Natriumalkoholat bei 120° (GEUTHER, *Z.* **1871**, 128). — Kp: 122—123°. D^{22}: 1,02.

1-Chlor-äthen-sulfonsäure-(1), α-Chloräthylen-α-sulfonsäure $C_2H_3O_3ClS = CH_2:CCl\cdot SO_3H$. **Kaliumsalz** $KC_2H_2O_3ClS$. *B.* Entsteht beim Kochen einer alkalischen Lösung von bromäthensulfonsaurem Kalium mit Quecksilberchlorid (KOHLER, *Am.* **21**, 352). — Platten (aus Alkohol).

1-Bromäthen-sulfonsäure-(1), α-Brom-äthylen-α-sulfonsäure $C_2H_3O_3BrS = CH_2:CBr\cdot SO_3H$. *B.* Man behandelt Äthylensulfonsäure in wäßr. Lösung mit Brom, stellt das Bleisalz der Säure dar und zerlegt es mit H_2S (K., *Am.* **20**, 692; **21**, 349). — Die wäßr. Lösung der Säure zersetzt sich bei starkem Konzentrieren. Oxydation mit Permanganat, Silberoxyd oder Salpetersäure liefert HBr, H_2O, CO_2 und H_2SO_4. Auch die Halogene und HClO wirken bei Anwesenheit von Wasser oxydierend. Reduktionsmittel erzeugen Äthylensulfonsäure. Verbindet sich mit HBr zu α.β-Dibromäthansulfonsäure $CH_2Br\cdot CHBr\cdot SO_3H$. Addiert beim Kochen der wäßr. Lösung sehr langsam H_2O unter Bildung von 1-Brom-äthanol-(2)-sulfonsäure-(1) $HO\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot SO_3H$; diese Reaktion wird durch die Gegenwart von Salzen, Säuren oder Alkohol erleichtert und erfolgt quantitativ bei 120°. Bei Behandlung der Säure oder ihrer Salze mit Bariumhydroxydlösung entstehen Bariumbromid, Bariumsulfit und eine gummiartige Substanz, wahrscheinlich $(CH_2:CO)_x$. Beim Kochen der alkalischen Lösung des Kaliumsalzes der Säure mit $HgCl_2$ entsteht das Kaliumsalz der Chloräthensulfonsäure. — $NaC_2H_2O_3BrS$. Nadeln (aus Alkohol), zerfließlich, unlöslich in Äther. — $KC_2H_2O_3BrS$. Farblose Nadeln, leicht löslich in wäßr. Alkohol, ziemlich in siedendem, absolutem Alkohol. — $Ba(C_2H_2O_3BrS)_2$. Nadeln aus Wasser, die Krystallwasser enthalten und an der Luft verwittern. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Aus konz. wäßr. Lösungen fällt Alkohol das Salz in wasserfreien Nädelchen.

Chlorid, Bromäthylensulfochlorid $C_2H_2O_2ClBrS = CH_2:CBr\cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Einw. von PCl_5 auf das Kaliumsalz der 1-Bromäthensulfonsäure-(1) (KOHLER, *Am.* **21**, 351). — Öl, bei —20° nicht erstarrend, nicht destillierbar.

Äthyl-α.β-dichlorvinyl-äther, α.β-Dichlor-α-äthoxy-äthylen $C_4H_6OCl_2 = CHCl:CCl\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1.1.1.2-Tetrachloräthan mit Natriumalkoholat (GEUTHER, BROCKHOFF, *J. pr.* [2] **7**, 112). Aus Trichloräthylen mit alkoholischem Kali (PATERNÒ, OGLIALORO, *B.* **7**, 81). — Flüssigkeit. Kp: 128,2° (korr.); D^{10}: 1,08 (G., B.). — Zerfällt, mit Wasser auf 180° erhitzt, in HCl, C_2H_5Cl und Glykolsäure. Liefert mit überschüssigem Natriumalkoholat äthoxyessigsaures Natrium (G., B.). Liefert mit der berechneten Menge Wasser Monochloressigsäureäthylester (IMBERT, Konsortium f. elektr. Ind., D. R. P. 209268; *C.* **1909** I, 1785), desgl. mit konz. Salzsäure (I., Konsortium, D. R. P. 210502; *C.* **1909** II, 78), desgl. mit Alkohol, zweckmäßig in Gegenwart von Katalysatoren (I., Konsortium, D. R. P. 212592;

C. **1909** II, 1024). Beim Erwärmen mit Anilin in wäßr. oder wäßr.-alkoholischer Lösung entstehen Phenylglycinester und Phenylglycinanilid (I., Konsortium, D.R.P. 199624; *C.* **1908** II, 358).

Methyl-α.β.β-trichlorvinyl-äther, α.β.β-**Trichlor-α-methoxy-äthylen** $C_3H_3OCl_3 = CCl_2:CCl\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus $CCl_3\cdot CHCl\cdot O\cdot CH_3$ und alkoholischer Kalilauge (HENRY, *B.* **12**, 1839). — Absorbiert an der Luft Sauerstoff und zerfällt dann unter Bildung von HCl und Oxalsäure.

Äthyl-α.β.β-trichlorvinyl-äther $C_4H_5OCl_3 = CCl_2:CCl\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Perchloräthylen und Natriumalkoholat bei 100—120° (GEUTHER, FISCHER, *J.* **1864**, 316; G., BROCKHOFF, *J. pr.* [2] 7, 102). Aus Tetrachloräther $CCl_3\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$ und alkoholischem Kali (PATERNÒ, PISATI, *G.* **2**, 337; vgl. GODEFROY, *C. r.* **102**, 871). — Kp_{760}: 160° (G.); Kp_{755}: 154,8° (P., P.). D^0: 1,3725 (P., P.); D^{19}: 1,3322 (G.); $D^{99,6}$: 1,2354 (P., P.). — Geht durch überschüssiges Natriumalkoholat in Dichloressigsäureester und diäthoxyessigsaures Natrium $(C_2H_5\cdot O)_2CH\cdot CO_2Na$ über (GEUTHER, BROCKHOFF). Gibt beim Schütteln mit Sauerstoff eine Flüssigkeit, welche Äthoxy-dichloracetylchlorid $C_2H_5\cdot O\cdot CCl_2\cdot COCl$ zu sein scheint (HENRY, *C.* **1899** I, 587).

Bis-[α.β.β-trichlor-vinyl]-äther, Perchlorvinyläther („Chloroxäthose") $C_4OCl_6 = (CCl_2:CCl)_2O$. *B.* Beim Kochen von 16 Tln. Perchloräther $(C_2Cl_5)_2O$ mit einer Lösung von 50 Tln. K_2S in 200 Tln. Alkohol (95%) (MALAGUTI, *A. ch.* [3] **16**, 19). — Flüssig. Kp: 210°. D^{21}: 1,654. — Verbindet sich mit Chlor im Sonnenlicht zu Perchloräther, mit Brom zu einem Tetrabromid $C_4OCl_6Br_4$. (F: 96°).

Mercuri-trichloräthylenid $C_4Cl_6Hg = Hg(CCl:CCl_2)_2$ s. S. 187.

Mercuri-tribromäthylenid $C_4Br_6Hg = Hg(CBr:CBr_2)_2$ s. S. 192.

3. Oxo-Verbindungen C_3H_4O.

1. ***α-Oxo-propylen, Methylketen*** $C_3H_4O = CH_3\cdot CH:CO$. *B.* Aus α-Brompropionsäurebromid durch Zink in absol. Äther (STAUDINGER, KLEVER, *B.* **41**, 906). — Bisher nur in ätherischer Lösung erhalten. Reagiert nicht mit Sauerstoff. Gibt mit Anilin Propionsäureanilid. Polymerisiert sich in Lösung von selbst, sowie bei Einw. von Chinolin.

2. ***Propenal, γ-Oxo-propylen, Acrylaldehyd, Acrolein*** $C_3H_4O = CH_2:CH\cdot CHO$. *B.* Bei der trocknen Destillation von Fetten (REDTENBACHER, *A.* **47**, 114). Bei der Destillation von Glycerin (REDTENBACHER), zumal bei Gegenwart wasserentziehender Mittel (s. Darst.). Durch Erhitzen eines Gemisches von Glycerin und gefällter, unterhalb Rotglut getrockneter Tonerde auf 100° (SENDERENS, *C. r.* **146**, 1213; *Bl.* [4] **2**, 828). Beim Überleiten von Glycerin über eine glühende Platinspirale (neben Glyoxal und Formaldehyd) (TRILLAT, *Bl.* [3] **29**, 43). Beim Durchleiten von Trimethylenglykol durch mit Bimsstein gefüllte Röhren bei 450° (NEF, *A.* **335**, 206). Beim Behandeln eines Gemisches von Epichlorhydrin und Methyljodid mit Natrium (CARSTANJEN, *B.* **5**, 810). Bei der Oxydation von Allylalkohol durch Chromsäuregemisch oder Platinmohr (CAHOURS, HOFMANN, *A.* **102**, 291). Aus Allylalkohol beim Überleiten des Dampfes mit Luft über eine glühende Platinspirale (TRILLAT, *C. r.* **133**, 822), beim Durchleiten durch ein mit Messingspänen gefülltes, auf 600° erhitztes Messingrohr (neben Wasserstoff und Alkylenen) (IPATJEW, *B.* **35**, 1054), oder über fein verteiltes Kupfer zwischen 180° und 320° in geringer Menge (neben Propionaldehyd) (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **136**, 983). Über Bildung von Acrolein aus Acetonbromid $C_3H_4O+Br_2$ s. LINNEMANN, *A.* **125**, 310, aus Dijodaceton s. SIMPSON, *Z.* **1867**, 376. Das aus Mercurisulfat und Propylen bei 80—85° entstehende Produkt zerfällt in der Mutterlauge spontan unter Bildung von Acrolein (DENIGÈS, *C. r.* **126**, 1147; *A. ch.* [7] **18**, 389). Acrolein entsteht beim Verpuffen von 10 Vol. Äthylen mit 62—65 Vol. Sauerstoff im Eudiometer infolge von Vereinigung des Äthylens mit nascentem Kohlenoxyd: $C_2H_4+CO = C_3H_4O$ (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] **10**, 113).

Darst. Man mischt 200 g entwässertes Glycerin mit 400 g Kaliumdisulfat und destilliert die Mischung nach mehrtägigem Stehen aus einer eisernen Retorte. Das in einer gut gekühlten Vorlage aufgefangene Destillat besteht aus zwei Schichten, deren obere das Acrolein darstellt. Es wird abgehoben, zur Entfernung von schwefliger Säure mit dem halben Gewicht Bleioxyd geschüttelt und auf trocknes, nicht basisches $CaCl_2$ destilliert. Nach einigen Stunden wird es von diesem abdestilliert (E. FISCHER, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 8. Aufl. [Braunschweig 1908], S. 48; vgl.: E. FISCHER, TAFEL, *B.* **20**, 3388; ROMBURGH (*Bl.* [2] **36**, 550; GRINER, *A. ch.* [6] **26**, 367; WÖHLK, *J. pr.* [2] **61**, 200; BERGH, *J. pr.* [2] **79**, 352; DOEBNER, *B.* **35**, 1137). — 500 g Glycerin-Phosphorsäure-Mischung [aus 19 Tln. Glycerin (D: 1,23) und 1 Tl. konz. Phosphorsäure (D: 1,7)] werden in einem

ca. 4 l fassenden Metallgefäß destilliert (BERGH, *J. pr.* [2] 79, 355; vgl. NEF, *A.* 335, 221 Anm.). — Durch Destillation von Glycerin mit krystallisierter Borsäure (WOHL, NEUBERG, *B.* 32, 1352; W., LOSANITSCH, *B.* 40, 4685, Anm. 2); das nach diesem Verfahren dargestellte Acrolein ist durch Acetaldehyd (bis 10%), dem es seine Haltbarkeit verdankt, und etwas Crotonaldehyd verunreinigt (LOCKEMANN, LIESCHE, *J. pr.* [2] 71, 474; NEF, *A.* 335, 221).

Wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von durchdringendem, die Augen und Schleimhäute aufs heftigste angreifendem Geruch (REDTENBACHER, *A.* 47, 120). Kp: 52,4° (HÜBNER, GEUTHER, *A.* 114, 36), 52—52,5° (WÖHLK, *J. pr.* [2] 61, 202). D_4^{20}: 0,8410 (BRÜHL, *A.* 200, 177). Acrolein löst sich in 2—3 Tln. Wasser (GEUTHER, CARTMELL, *A.* 112, 10). n_α^{20}: 1,39620; n_D^{20}: 1,39975; n_γ^{20}: 1,41691 (BRÜHL).

Acrolein wandelt sich leicht beim Aufbewahren in einen amorphen, weißen (polymeren?) Stoff („Disacryl") um, der sich nicht in Wasser, Alkohol, Säuren und Alkalien löst (REDTENBACHER, *A.* 47, 141). Doch hält es sich manchmal wochenlang fast unverändert (BRÜHL, *B.* 12, 317) und ist in reinem Zustand bei Abschluß von Licht und Luft nicht sehr zur Polymerisierung geneigt (WÖHLK, *J. pr.* [2] 61, 202). Bei 8-tägigem Erhitzen von Acrolein mit 2—4 Vol. Wasser auf 100° wird ein Harz, dem Disacryl ähnlich, gebildet, das bei 60° zu schmelzen beginnt und bei 100° Acrolein entwickelt (GEUTHER, CARTMELL, *A.* 112, 16). Kleine Mengen kohlensaurer oder kaustischer Alkalien scheiden aber aus wäßriger Acroleinlösung ein weißes, amorphes Polymerisationsprodukt ab (NEF, *A.* 335, 220; MC LEOD, *Am.* 37, 34). Alkoholisches Kali führt Acrolein in das Kaliumsalz der dem Acrolein polymeren Hexacrolsäure (S. 727) über (CLAUS, *A. Spl.* 2, 120). Acrolein-Lösungen können durch Zusatz von etwas schwefliger Säure oder Calciumsulfit haltbar gemacht werden (KALLE & Co., D. R. P. 109053; *C.* 1900 I, 1119). — Acrolein oxydiert sich leicht an der Luft zu Acrylsäure (REDTENBACHER, *A.* 47, 125). Letztere entsteht auch mit Silberoxyd (R.; WÖHLK, *J. pr.* [2] 61, 203). Acrolein reduziert Silberlösung unter Spiegelbildung (R.). Salpetersäure (spez. Gew.: 1,2) oxydiert zu Glykolsäure und Oxalsäure, Chromsäuregemisch zu CO_2 und Ameisensäure (CLAUS, *A. Spl.* 2, 118). Elektrolytische Oxydation: LAW, *Soc.* 89, 1450. — Acrolein wird in Gegenwart von Nickel durch Wasserstoff oberhalb 160° glatt zu Propionaldehyd reduziert (SABATIER, MAILHE, *A. ch.* [8] 16, 72; s. a. S., SENDERENS, *A. ch.* [8] 4, 398). Reduktion durch Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Platin: FOKIN, *C.* 1908 II, 1995; *Z. Ang.* 22, 1500. Mit Aluminiumamalgam erhält man Propionaldehyd und Allylalkohol (HARRIES, HAGA, *A.* 330, 226). Bei der Reduktion von Acrolein mit Zink und Salzsäure werden Allylalkohol, Propylalkohol und andere Produkte erhalten (LINNEMANN, *A. Spl.* 3, 257; vgl. GRINER, *A. ch.* [6] 26, 368). Mit dem Zinkkupfer-Paar und verd. Essigsäure entsteht Divinylglykol $CH_2:CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH:CH_2$ (GRINER, *A. ch.* [6] 26, 369). — Acrolein vereinigt sich direkt mit Chlor (ARONSTEIN, *A. Spl.* 3, 190) und mit Brom (A., *A. Spl.* 3, 185). Mit trocknem HCl-Gas verbindet es sich zu β-Chlorpropionaldehyd (GEUTHER, CARTMELL, *A.* 112, 3; GRIMAUX, ADAM, *Bl.* [2] 36, 23). Kondensation des Acroleins durch verd. Salzsäure: LOBRY DE BRUYN, *R.* 4, 283. PCl_5 gibt mit Acrolein 3.3-Dichlor-propen-(1) $CH_2:CH\cdot CHCl_2$ (HÜBNER, GEUTHER, *A.* 114, 36) neben 1.3-Dichlor-propen-(1) $CHCl:CH\cdot CH_2Cl$ (GEUTHER, *Z.* 1865, 25; ROMBURGH, *Bl.* [2] 36, 550) und 1.1.3-Trichlor-propan $CH_2Cl\cdot CH_2\cdot CHCl_2$ (GEUTHER, *Z.* 1865, 29; ROMBURGH, *Bl.* [2] 37, 103). — Kondensation des Acroleins durch verd. Schwefelsäure: LOBRY DE BRUYN, *R.* 4, 232. Bei längerem Erhitzen von Acrolein mit Wasser auf 100° entsteht Hydracrylaldehyd $CH_2(OH)\cdot CH_2\cdot CHO$ (NEF, *A.* 335, 219). Bei der Behandlung von Acrolein mit Natriumdisulfit wird letzteres sowohl von der doppelten Bindung wie von der Aldehydgruppe addiert; es entsteht das Salz $NaO_3S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot SO_3Na + 4H_2O$ (s. bei Propanalsulfonsäure, Syst. No. 329) (M. MÜLLER, *B.* 6, 1445; ROSENTHAL, *A.* 233, 36). — Über Einw. von Ammoniak s. S. 727 bei Acroleinammoniak. Acrolein reagiert in ätherischer Lösung mit Hydrazin unter Bildung von Pyrazolin (CURTIUS, WIRSING, *J. pr.* [2] 50, 538), mit Phenylhydrazin unter Bildung von 1-Phenyl-pyrazolin (E. FISCHER, KNOEVENAGEL, *A.* 239, 196).

Beim Einleiten von HCl-Gas in ein Gemisch von Acrolein und absolutem Alkohol erhält man β-Chlor-propionaldehyd-diäthylacetal $ClCH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ (ALSBERG, *J.* 1864, 495; WOHL, *B.* 31, 1797). Bei mehrtägigem Erhitzen von Acrolein mit Alkohol auf 50° entsteht β-Äthoxy-propionaldehyd-diäthylacetal $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ (NEWBURY, CHAMOT, *Am.* 12, 523; vgl. CLAISEN, *B.* 31, 1014; E. FISCHER, GIEBE, *B.* 30, 3056). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 100° entsteht Acrolein-diacetat $CH_2:CH\cdot CH\cdot(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (HÜBNER, GEUTHER, *A.* 114, 47). Acrolein läßt sich durch Behandeln mit wasserfreiem Cyankalium und etwas Eisessig in Äther in Vinylglykolsäurenitril $CH_2:CH\cdot CH(OH)\cdot CN$ überführen (LOBRY DE BRUYN, *R.* 4, 223). Kondensation des Acroleins durch verd. Blausäure: LOBRY DE BRUYN, *R.* 4, 233, durch wäßr. Cyankalium-Lösung: L. DE B., *R.* 4, 231. Einw. auf Isocyansäure: MELMS, *B.* 3, 759. Mit Methylmagnesiumjodid entsteht ein Reaktionsprodukt, das beim Zersetzen mit Eiswasser Methyl-vinyl-carbinol $CH_2:CH\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ gibt (WOHL, LOSANITSCH, *B.* 41, 3621). Analog gewinnt man mit Äthyl-

magnesiumbromid Äthyl-vinyl-carbinol (KOHLER, *Am.* 38, 525) und mit Phenylmagnesiumbromid Phenyl-vinyl-carbinol (KLAGES, KLENK, *B.* 39, 2554; KOHLER).

Giftwirkung des Acroleins: LEWIN, *A. Pth.* 43, 351. Antibakterielle Wirkung: KOCH, FUCHS, *C.* 1900 I, 509. Über Bestrebungen, das Acrolein für Desinfektionszwecke zu verwenden s. KALLE & Co., D. R. P. 116974; *C.* 1901 I, 155). Auch antiseptisch wirkende Verbindungen des Acroleins mit Stärke, Dextrin, Casein sollen Heilzwecken dienen (KALLE & Co., D. R. P. 129884, *C.* 1902 I, 899; D. R. P. 131399, *C.* 1902 I, 1342).

Acrolein gibt mit Nitroprussidnatrium und Piperidin (oder Dimethylamin) bis zur Verdünnung 1:3000 eine enzianblaue Färbung, welche durch NH_3 violett, durch NaOH rosaviolett, dann rostfarbig, durch Eisessig blaugrün, durch Mineralsäuren rostbraun und durch H_2O_2 schmutzig braun wird (LEWIN, *B.* 32, 3388). Mit Phenol und konz. Schwefelsäure liefert Acrolein eine Heliotropfärbung (BARBET, JANDRIER, *C.* 1897 II, 227). Versetzt man eine Acroleinlösung mit 2—3 ccm Phloroglucinlösung und 5—10 Tropfen Alkali und kocht schnell auf, so entsteht eine blaugrüne Färbung (NIEBENSTEIN, *C.* 1905 II, 169). Nachweis des Acroleins mittels p-Nitrophenylhydrazins: BEHRENS, *Ch. Z.* 27, 1105.

Metacrolein $C_9H_{12}O_3 = (C_3H_4O)_3$. Das Mol.-Gew. ist vaporimetrisch bestimmt (vgl. GRIMAUX, ADAM, *Bl.* [2] 36, 24). — *B.* Beim Erwärmen von β-Chlorpropionaldehyd mit gleich viel festem Kali (GEUTHER, CARTMELL, *A.* 112, 6). — Gewürzhaft riechende farblose Nadeln. F: 50° (GEU., C.), 45—46° (GRIMAUX, ADAM, *C. r.* 92, 301; *Bl.* [2] 36, 24). Mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heißem, leicht in Alkohol oder Äther. Geht beim Destillieren z. T. in Acrolein über. — Reduziert sehr wenig ammoniakalische Silberlösung. Verbindet sich nicht mit Ammoniak. Trockner Chlorwasserstoff verbindet sich mit Metacrolein zu β-Chlorpropionaldehyd; beim Erwärmen mit wäßr. konz. Salzsäure geht es in gewöhnliches Acrolein über (G., C.). Nimmt Brom auf unter Bildung von polymerem α.β-Dibrompropionaldehyd $(C_3H_4OBr_2)_x$ (GR., A., *Bl.* [2] 36, 24, 137).

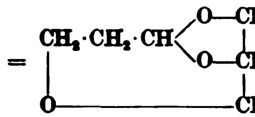
Hexacrolsäure $C_{18}H_{24}O_6 = (C_3H_4O)_6$. *B.* Aus Acrolein und alkoholischem Kali (CLAUS, *A. Spl.* 2, 120). — Gelbe, amorphe Substanz, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien, Alkohol oder Äther. — $NaC_{18}H_{23}O_6$. Braun, amorph. — $Ca(C_{18}H_{23}O_6)_2$. Gelber flockiger Niederschlag.

Acroleinammoniak $C_6H_9ON + {}^1/_2H_2O$. *B.* Aus Acrolein und NH_3 (REDTENBACHER, *A.* 47, 122; HÜBNER, GEUTHER, *A.* 114, 43). — *Darst.* Die Dämpfe rohen Acroleins werden in konz. wäßr. Ammoniak geleitet, das überschüssige Ammoniak durch Verdunsten bei gelinder Wärme entfernt und der Rückstand mit Äther-Alkohol gefällt (CLAUS, *A.* 130, 186). — Amorphe Substanz, unlöslich in kaltem Alkohol und Äther, schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in Wasser oder Säuren. — Liefert bei der trocknen Destillation zunächst eine nichtflüchtige, sauerstoffhaltige Base (CLAUS, *A.* 158, 222), die dann in 3-Methyl-pyridin und Wasser zerfällt (BAEYER, *A.* 155, 283). Acroleinammoniak verbindet sich mit Säuren zu amorphen braunen Salzen. — $(C_6H_9ON + HCl)_2 + PtCl_4$. Gelber amorpher Niederschlag (CLAUS, *A.* 130, 188).

Acrothialdin $C_9H_{13}NS_2 + 5H_2O$. *B.* Aus Acrolein und wäßr. Ammoniumhydrosulfid bei 0° (H. SCHIFF, *A. Spl.* 6, 29). — Undeutlich krystallinische Masse, unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther, sehr wenig löslich in CS_2. Verliert im Vakuum $2H_2O$. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Salzsäure unter Abspaltung von NH_3.

Acrolein-diäthylacetal $C_7H_{14}O_2 = CH_2:CH\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man destilliert langsam eine Mischung von β-Chlor-propionaldehyd-diäthylacetal mit der doppelten Menge fein gepulverten Kalihydrats (WOHL, *B.* 31, 1798). Man behandelt α-Brom-propionaldehyd-diäthylacetal mit verd. Alkalilauge unterhalb 80° (W., *B.* 41, 3605). Entsteht (neben viel Adipindialdehyd-tetraäthylacetal) bei der Elektrolyse des γ.γ-diäthoxybuttersauren Kaliums unter gleichzeitigem Einleiten von CO_2 (W., SCHWEITZER, *B.* 39, 893). — Leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenartigem Geruch. Kp_{760}: 123,5°. D^{15}: 0,85425. Schwer löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther. — Kaliumpermanganat oxydiert zu Glycerinaldehyd-diäthylacetal (W., *B.* 31, 1799), Ozon bei Gegenwart von Wasser zu Glyoxalsemidiäthylacetal und Formaldehyd (HARRIES, *B.* 36, 1935). Vereinigt sich mit Brom zu Dibrompropionaldehyddiäthylacetal, mit HClO zu α-Chlor-β-oxy-propionaldehyd-diäthylacetal. Verdünnte Salzsäure verseift schon in der Kälte (W., *B.* 31, 1798).

α-Acrolein-glycerin $C_6H_{10}O_3 = CH_2:CH\cdot CH\left\langle\begin{array}{l}O\cdot CH_2\\ \quad\;\;|\\ O\cdot CH\cdot CH_2\cdot OH\end{array}\right.$ (?) s. Syst. No. 2692.

β-Acrolein-glycerin $C_6H_{10}O_3$ =  s. Syst. No. 2952.

Bromacrolein $C_3H_3OBr = C_2H_2Br\cdot CHO$. *Darst.* Man trägt in die siedende Lösung von 80 g Natriumacetat in 80 ccm Wasser 100 g α.β-Dibrom-propionaldehyd ein, leitet einen starken Dampfstrom durch die Flüssigkeit und fängt ca. 100 ccm des Destillates auf, aus welchem sich die monomolekulare Verbindung (ca. 40 g) abscheidet; der Destillationsrückstand wird zum Teil unter Polymerisation fest (PILOTY, STOCK, *B.* 31, 1385). — Farblose, bewegliche Flüssigkeit von äußerst stechendem Geruch, die Schleimhäute heftig reizend. Kp_{760}: ca. 120° (Zers.); Kp_{630}: 111°; Kp_{27}: 99°; Kp_{14}: 37°; Kp_{11}: 28,5°. D: 1,68. Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther. Reduziert FEHLINGsche Lösung in der Wärme.

Polymeres Bromacrolein $(C_3H_3OBr)_x$. *B.* Beim Behandeln des amorphen Umwandlungsproduktes von polymerem α.β-Dibrom-propionaldehyd $(C_3H_4OBr_2)_x$ mit Natriumäthylat in der Kälte (GRIMAUX, ADAM, *Bl.* [2] 36, 137). — Geruchlose Nadeln (aus Alkohol). F: 77—78°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. — Reduziert nicht FEHLINGsche Lösung. Wandelt sich beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (gleiche Volume H_2O und H_2SO_4) in gewöhnliches Bromacrolein um.

Verbindung $C_9H_7O_3Br$. *B.* Aus polymerem Bromacrolein durch Erhitzen mit Natriumäthylat (GRIMAUX, ADAM, *Bl.* [2] 36, 138). — Kleine Nadeln. F: 140°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Etwas löslich in Wasser. — Reduziert nicht FEHLINGsche Lösung. Wird beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die wäßr. Lösung gibt mit ammoniakalischer Silberlösung einen weißen, mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen gelben Niederschlag.

Bromacrolein-diäthylacetal $C_7H_{13}O_2Br = C_2H_2Br\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von alkoholischer Kalilauge auf α.β-Dibrom-propionaldehyd-diäthylacetal (CLAISEN, *B.* 31, 1015). — Kp: 181—183°. — Liefert bei weiterer Einw. von alkoholischer Kalilauge Propiolaldehyd-diäthylacetal.

Dibromacrolein-oxim $C_3H_3ONBr_2 = C_2HBr_2\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus Tribrombernsteinaldoximsäure beim Erwärmen mit der 40fachen Menge Wasser auf 40°: $HO_2C\cdot C_2HBr_3\cdot CH:N\cdot OH = C_3H_3ONBr_2 + HBr + CO_2$ (HILL, ALLEN, *Am.* 19, 662). — Dünne Nadeln. F: 104°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und heißem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser. — Beim Kochen der wäßr. Lösung wird Hydroxylamin frei, und es entsteht neben etwas Dibrommaleinsäure ein wie Acrolein riechender flüchtiger Stoff, wahrscheinlich Dibromacrolein, da er bei der Oxydation mit Ag_2O α.β-Dibromacrylsäure liefert.

4. Oxo-Verbindungen C_4H_6O.

1. *α-Oxo-α-butylen, Äthylketen* $C_4H_6O = C_2H_5\cdot CH:CO$. *B.* Aus α-Brombutyrylbromid und Zink in absol. Äther (STAUDINGER, KLEVER, *B.* 41, 906). — Nur in Lösung erhalten. Reagiert nicht mit Sauerstoff. Gibt mit Anilin n-Buttersäureanilid. Polymerisiert sich schnell in Lösung, sowie bei Einw. von Chinolin.

2. *Buten-(1)-on-(3), γ-Oxo-α-butylen, Methylvinylketon* $C_4H_6O = CH_2:CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-β-chloräthyl-keton und siedendem Diäthylanilin (BLAISE, MAIRE, *Bl.* [4] 3, 270). — Flüssigkeit von stechendem Geruch. Kp_{760}: 34°. Ziemlich löslich in Wasser (B., M., *Bl.* [4] 3, 271). — Polymerisiert sich leicht. Liefert mit Hydrazin 3-Methylpyrazolin, mit Phenylhydrazin 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolin (B., M., *C. r.* 142, 217; M., *Bl.* [4] 3, 277, 278). Bildet mit Semicarbazid eine in allen Lösungsmitteln selbst in der Hitze unlösliche Verbindung $(C_5H_9ON_3)_x$ (M., *Bl.* [4] 3, 273).

3. *Buten-(2)-al-(1), α-Oxo-β-butylen, β-Methyl-acrolein, Crotonaldehyd* $C_4H_6O = CH_3\cdot CH:CH\cdot CHO$. *V.* Im Vorlauf des Rohspiritus (KRÄMER, PINNER, *B.* 3, 76). — *B.* Bei Einw. von gewöhnlicher Schwefelsäure ($1H_2SO_4 + 1H_2O$) auf Acetylen (BERTHELOT, *C. r.* 128, 336; LAGERMARK, ELTEKOW, *B.* 10, 637; Ж. 11, 74; vgl. ZEISEL, *A.* 191, 369). Bei der Destillation einer Lösung von Vinylbromid C_2H_3Br in konz. Schwefelsäure mit Wasser (ZEISEL, *A.* 191, 372). Aus Acetaldehyd durch Kondensation zweier Moleküle bei Einw. von Salzlösungen, z. B. von Kaliumformiat, Natriumacetat („Aldehydäther") (LIEBEN, *A. Spl.* 1, 117), von Zinkchlorid („Acraldehyd") (BAUER, *C. r.* 51, 56; KEKULÉ,

A. 162, 96), von wenig Salzsäure (KEKULÉ, *A.* 162, 92), von Aluminiumäthylat (TISCHTSCHENKO, Ж. 38, 398; *C. r.* 1906 II, 1309). Aldol zerfällt bei der Destillation zum größten Teil in Crotonaldehyd und Wasser (WURTZ, *C. r.* 87, 45), ebenso beim Erhitzen mit Wasser im Druckrohr auf 100° (Mc LEOD, *Am.* 37, 31). Crotonaldehyd entsteht bei der Destillation von 1 Tl. Erythrit mit $2^1/_2$ Tln. konzentrierter Ameisensäure (HENNINGER, *A. ch.* [6] 7, 217). Beim Erhitzen von Cumalinsäure mit 4—5 Tln. Wasser auf 170—180° (v. PECHMANN, *A.* 264, 300) oder bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure (v. P., *A.* 264, 299). — *Darst.* Zu einem Gemisch gleicher Teile Acetaldehyd und Äther fügt man unter Schütteln und evtl. Kühlung eine $15^0/_0$ige Natriumsulfitlösung; das entstandene Aldol wird langsam bei konstanter Temperatur (ca. 85—95°) destilliert; Ausbeute 48—$50^0/_0$ (SEYEWETZ, BARDIN, *C. r.* 141, 260; *Bl.* [3] 33, 1312; GRIGNARD, REIF, *Bl.* [4] 1, 114). Man trägt 50 g Paraldehyd unter Kühlung mit fließendem Wasser in Portionen von 10—15 g in 250 ccm konz. Schwefelsäure ein, wartet 15 Minuten, verdünnt die Masse mit Wasser auf 2 l und destilliert von der Flüssigkeit $^1/_{10}$ Vol. mit Wasserdampf ab. Das Destillat wird direkt erhitzt, wobei der Crotonaldehyd in den ersten Anteilen zusammen mit etwas Wasser übergeht. Man hebt ihn ab, gießt das wäßr. Destillat in den Kolben zurück und wiederholt den Prozeß so oft, bis kein Öl mehr übergeht (DELÉPINE, *C. r.* 147, 1317; *A. ch.* [8] 16, 139). Darstellung aus frisch bereitetem rohem Aldol durch direkte Destillation: ORNDORFF, NEWBURY, *M.* 13, 517; CHARON, *A. ch.* [7] 17, 204; Mc LEOD, *Am.* 37, 30; WOHL, FRANK, *B.* 35, 1905 Anm. Darstellung aus Acetaldehyd durch Erhitzen mit Natriumacetatlösung: LIEBEN, *M.* 13, 519; vgl. *M.* 1, 820; CHARON, *A. ch.* [7] 17, 202; Mc LEOD, *Am.* 37, 30; über Nebenprodukte bei diesem Verfahren vgl. ZEISEL, v. BITTÓ, *M.* 29, 591. Darstellung aus Acetaldehyd durch Erhitzen mit Zinkchloridlösung: MÜLLER, *Bl.* [3] 6, 796.

Farblose, anfangs obstartig, später höchst stechend riechende Flüssigkeit. Mit Wasserdampf leicht flüchtig. Kp: 104—105° (KEKULÉ, *A.* 162, 97). D^0: 0,8756; D^{15}: 0,8607 (HENNINGER, *A. ch.* [6] 7, 217); D_4^0: 0,8715; D_4^{15}: 0,8593 (DELÉPINE, *C. r.* 144, 855 Anm.; *Bl.* [4] 1, 595). Crotonaldehyd ist in Wasser ziemlich löslich (KEKULÉ). Molekulare Verbrennungswärme (flüssig): 542,316 Cal. (LUGININ, *C. r.* 100, 65). — Zieht aus der Luft Sauerstoff an und reduziert Silberoxyd, dabei in gewöhnliche Crotonsäure (F: 72°) übergehend (KEKULÉ, *A.* 162, 97; CHARON, *A. ch.* [7] 17, 212). Elektrolytische Oxydation: LAW, *Soc.* 89, 1450. — Während Crotonaldehyd bei Einw. von Natriumamalgam und verd. Schwefelsäure, sowie von Zink und Salzsäure verharzt wird, gibt er bei der Reduktion mit Eisenfeile und Essigsäure n-Butyraldehyd, n-Butylalkohol und Crotylalkohol (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 1, 823). Bei der Reduktion mit dem Zink-Kupferpaar entsteht als Hauptprodukt Dipropenylglykol $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH:CH \cdot CH_3$, daneben Crotylalkohol und wenig Butyraldehyd, aber kein Butylalkohol (CHARON, *A. ch.* [7] 17, 217). — Crotonaldehyd absorbiert bei 0° zwei Atome Chlor; beim weiteren Einleiten von Chlor ohne Kühlung entsteht $\alpha.\beta$-Dichlorbutyrylchlorid (ZEISEL, *M.* 7, 360). Crotonaldehyd verbindet sich mit Brom zu $\alpha.\beta$-Dibrombutyraldehyd (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 1, 822). Bleibt Crotonaldehyd mit Salzsäure in der Kälte stehen, so entsteht β-Chlorbutyraldehyd (KEKULÉ, *A.* 162, 100). PCl_5 erzeugt aus Crotonaldehyd 1.1-Dichlor-buten-(2) $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CHCl_2$ (KEKULÉ, *A.* 162, 98). — Wird eine ätherische Lösung von Crotonaldehyd bei —20° mit NH_3-Gas gesättigt, so entsteht eine Base $C_8H_{16}ON_2$ (COMBES, *C. r.* 96, 1862). Erhitzt man Crotonaldehyd mit konz. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100°, so entsteht Tricrotylidentetramin $C_{12}H_{24}N_4$ (s. S. 730) (WURTZ, *Bl.* [2] 34, 486; DELÉPINE, *C. r.* 144, 855; *Bl.* [4] 1, 593). Crotonaldehyd gibt mit Hydroxylamin Crotonaldoxim (SCHINDLER, *M.* 12, 410, 637). Crotonaldehyd (2 Mol.) kondensiert sich mit Hydrazinhydrat (1 Mol.) zu Crotonaldazin und einem Polymeren dieses Körpers (HLADÍK, *M.* 24, 438). In alkoholischer Lösung verbindet er sich mit Hydrazin zu 5-Methylpyrazolin (v. ROTHENBURG, *J. pr.* [2] 52, 52). — Leitet man bei 0° SO_2 in eine wäßr. Lösung von Crotonaldehyd, so entsteht $CH_3 \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot CH(OH)(O \cdot SO_2H)$ (Syst. No. 329) (HAUBNER, *M.* 12, 543). Mit $NaHSO_3$ gibt Crotonaldehyd eine ziemlich lösliche, krystallinische Verbindung, aus welcher er durch Soda nicht wieder abgeschieden wird (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 1, 821). — Verhalten des Crotonaldehyds gegen Wasser, verdünnte Säuren und Alkalien: Mc LEOD, *Am.* 37, 28. — Kondensation mit Isobutyraldehyd: PLATTENSTEINER, *M.* 22, 14. Crotonaldehyd läßt sich durch Methylmagnesiumjodid in Methylpropenylcarbinol $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ (BLAISE, COURTOT, *C. r.* 140, 372), durch Behandlung mit Bromessigester und Zink in Oxyhydrosorbinsäureester $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ überführen (JAWORSKI, REFORMATSKI, *B.* 35, 3634). Beim Erhitzen von Crotonaldehyd mit Cyanessigsäure entsteht Cyansorbinsäure $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2H$ (HAERDTL, *M.* 26, 1393). Reaktion mit Phenylhydrazin: TRENER, *M.* 21, 1115.

Dimeres des Crotonaldehyds $C_8H_{12}O_2$. *B.* Aus Paraldehyd durch überschüssige konz. Schwefelsäure (neben viel Crotonaldehyd) (DELÉPINE, *C. r.* 147, 1317; *A. ch.* [8] 16, 139). — Nahezu farblose Flüssigkeit von eigenartigem Geruch. Kp: 195°; Kp_{26}: 92—98°. D_4^0: 1,0191; D_4^{22}: 1,0003. — Oxim $C_8H_{13}O_2N$. F: 106° (D.). — Semicarbazon $C_9H_{15}O_2N_3$. F: 191—194° (D.).

Crotonaldehyd-diäthylacetal $C_8H_{16}O_2 = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch langsames Destillieren von β-Chlorbutyracetal mit der 3—4fachen Menge feingepulvertem trocknem Kali bei 140—150°; Ausbeute 70—80°/₀ der Theorie (WOHL, FRANK, *B.* **35**, 1906). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp: 146—148°. D^{17}: 0,8475. Mischbar mit Alkohol, Äther, Petroläther, Benzol; unlöslich in Wasser. — Wird von wäßr. $KMnO_4$-Lösung zu $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ oxydiert.

Crotonaldehyd-äthylchlorid, Äthyl-chlorcrotyl-äther $C_6H_{11}OCl = CH_3\cdot CH:CH\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von 1.1-Dichlor-buten-(2) $CH_3\cdot CH:CH\cdot CHCl_2$ mit alkoholischem Kali (neben anderen Produkten) (KEKULÉ, *A.* **162**, 99). — Kp: 133—135°.

Tricrotylidentetramin („Hexaäthylidentetramin") $C_{12}H_{24}N_4$. Zur Struktur s. DELÉPINE, *C. r.* **144**, 850; *Bl.* [4] **1**, 594. — *B.* Aus Crotonaldehyd und konz. Ammoniak bei 100° (WURTZ, *C. r.* **88**, 1154; *Bl.* [2] **34**, 486). Aus Aldol und NH_3 bei 140—180° (W.). Aus Aldehydammoniak mit NH_3 (KUDERNATSCH, *M.* **21**, 137). — *Darst.* Man tropft Crotonaldehyd in überschüssiges, konzentriertes, stark abgekühltes Ammoniak, erhitzt das Gemisch im Druckrohr auf 100°, dampft den Röhreninhalt ein und krystallisiert die abgeschiedene Base aus Wasser um (W.). Man erhitzt ein Gemisch von 20 g Aldehydammoniak mit 100 ccm 20°/₀igem Ammoniak 3—4 Stunden im Druckrohr auf 140—150° und dampft dann ein (K.). — Säulen mit $6H_2O$ (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei. Schmilzt wasserhaltig bei 96°, wasserfrei bei 102° (K.). Kp_{40}: ca. 190° (W.). Die wasserhaltigen Krystalle sind leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aceton, wenig in Chloroform und Benzol, unlöslich in Äther, die wasserfreie Verbindung ist in Äther löslich (K.). — Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt, zerfällt aber bei starkem Erhitzen unter Abspaltung von NH_3 (W.). Wird durch verdünnte Säuren und Alkalien nicht zersetzt, durch Benzoylchlorid nicht aufgespalten (K.). Einw. von Methyljodid: K., *M.* **21**, 141. — Die Salze (W., *Bl.* [2] **34**, 486; K., *M.* **21**, 142) krystallisieren nur aus sauren Lösungen gut (W.). — $C_{12}H_{24}N_4+3HCl$. Säulen. Zersetzt sich oberhalb 250° (K.). — $C_{12}H_{24}N_4+3HCl+AuCl_3+2H_2O$. Nadeln (W.). — $C_{12}H_{24}N_4+4HCl+AuCl_3$ (W.). — $2[C_{12}H_{24}N_4+4HCl]+5AuCl_3$. Orangerote Krystalle (W.). — $C_{12}H_{24}N_4+3HCl+2PtCl_4$. Orangerote Krystallmasse (W.). — $2[C_{12}H_{24}N_4+4HCl]\cdot 3PtCl_4$. Orangefarben. Zersetzt sich bei 200°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (K.; W.). — $C_{12}H_{24}N_4+3HBr$. Farblose Säulen. F: 244° (Zers.). Unlöslich in organischen Lösungsmitteln (K.). — $C_{12}H_{24}N_4+3HNO_3$. Prismen, löslich mit saurer Reaktion in Wasser (W.). — Pikrat. Nadeln. F: 124°. Zersetzt sich bei 130° (DELÉPINE).

Tetrabromid des Tricrotylidentetramins $C_{12}H_{24}N_4Br_4$. *B.* Man läßt das Hexabromid des Tricrotylidentetramins (s. u.) an der Luft oder über Kalk stehen (KUDERNATSCH, *M.* **21**, 142). — Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser. — Zersetzt sich oberhalb 245°. Bildet beim Kochen mit Alkohol Tricrotylidentetramin-Hydrobromid.

Hexabromid des Tricrotylidentetramins $C_{12}H_{24}N_4Br_6$. *B.* Man bringt Tricrotylidentetramin mit Bromdämpfen in Berührung (KUDERNATSCH, *M.* **21**, 142). — Ziegelrote Masse. Zersetzt sich oberhalb 140°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser.

N-Trinitroso-tricrotylidentetramin $C_{12}H_{21}O_3N_7$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. DELÉPINE, *C. r.* **144**, 855; *Bl.* [4] **1**, 593. — *B.* Aus Tricrotylidentetramin mit salpetriger Säure (KUDERNATSCH, *M.* **21**, 144). — Schwachgelbe Krystallkörner. F: 212° (Zers.). Sehr wenig löslich in Benzol, schwer in Chloroform. — Wird durch Säuren zersetzt. · Gibt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion.

Buten-(2)-oxim-(1), Crotonaldoxim $C_4H_7ON = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus Crotonaldehyd und Hydroxylamin (SCHINDLER, *M.* **12**, 410). — Prismen. F: 119—120°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$, unlöslich in Wasser. — Wird von Natriumamalgam und Essigsäure zu Crotylamin reduziert (SCH., *M.* **12**, 416). Gibt mit Essigsäureanhydrid Crotonsäurenitril (SCH., *M.* **12**, 412; DOLLFUS, *B.* **25**, 1921).

Dicrotyliden-hydrazin, Crotonaldazin $C_8H_{12}N_2 = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH_3$. *B.* Aus Crotonaldehyd (2 Mol.) und Hydrazinhydrat (1 Mol.) in Wasser (HLADÍK, *M.* **24**, 438). — Schwefelgelbe Nadeln oder Prismen. F: 96°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser. — Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Crotonaldehyd und Hydrazinsulfat. Reagiert mit überschüssigem Hydrazinhydrat unter Bildung von 5-Methylpyrazolin. — Hydrochlorid $C_8H_{12}N_2+HCl$. Amorph.

Dimeres des Crotonaldazins $C_{16}H_{24}N_4 = (C_8H_{12}N_2)_2$. *B.* Aus Crotonaldehyd (2 Mol.) und Hydrazinhydrat (1 Mol.) in Wasser, neben Crotonaldazin; bleibt bei der Sublimation des rohen Crotonaldazins im Rückstand (HLADÍK, *M.* **24**, 440). — Amorphes Pulver. Verwandelt sich beim Erhitzen auf 95—100° in eine schmierige braune Masse. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther, unlöslich in Wasser. Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Hydrazinsulfat und Crotonaldehyd.

2-Chlor-buten-(2)-al-(1), α-Chlor-crotonaldehyd $C_4H_5OCl = CH_3\cdot CH:CCl\cdot CHO$. *B.* Entsteht neben Butyrchloral bei der Einw. von Chlor auf alkoholhaltigen Acetaldehyd (PINNER, *B.* 8, 1322; *A.* 179, 31). Beim Erhitzen von Chloracetaldehydhydrat $C_2H_3OCl + {}^1/_2H_2O$ mit Acetaldehyd und einem Tropfen rauchender Salzsäure (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 532). — Flüssig. Kp: 147—148°. — Verbindet sich mit Chlor zu Butyrchloral (L., Z., *M.* 4, 534), mit Brom in der Kälte zu Chlordibrombutyraldehyd (P., *B.* 8, 1322). Beim Erwärmen mit Brom entsteht ein Chlortribromcrotonaldehyd oder Chlortribrombutyraldehyd (P., *B.* 8, 1323).

2.3-Dichlor-buten-(2)-oxim-(1), α.β-Dichlor-crotonaldoxim $C_4H_5ONCl_2 = CH_3\cdot CCl:CCl\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus Butyrchloraloxim durch PbO und Eisessig (R. SCHIFF, TARUGI, *G.* 21 II, 11). — Krystalle. F: 158° (Zers.).

2.4-Dichlor-buten-(2)-al-(1), α.γ-Dichlor-crotonaldehyd $C_4H_4OCl_2 = CH_2Cl\cdot CH:CCl\cdot CHO$. *B.* Bei 15-stündigem Erhitzen von reinem Chloracetaldehydhydrat mit einem Tropfen Schwefelsäure auf 100°; die abgeschiedene wäßr. Schicht, welche Chloracetaldehyd enthält, wird entfernt und das zurückbleibende Öl nach dem Waschen mit Wasser im Vakuum destilliert (NATTERER, *M.* 4, 540). — Bleibt bei —30° flüssig, erstarrt in festem Kohlendioxyd glasartig. Kp_{18}: 86—87°. Destilliert nicht unzersetzt unter gewöhnlichem Druck. Fast unlöslich in Wasser. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Wärme. Wird von rauchender Salpetersäure zu Chloressigsäure und Oxalsäure oxydiert. Bei der Reduktion mit Eisenfeile und Essigsäure in der Kälte entstehen Butylalkohol und Crotylalkohol C_4H_8O. Addiert je 1 Mol. HCl und Brom. — $C_4H_4OCl_2 + NaHSO_3 + 3$ oder $4H_2O$. Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

2- oder 3-Brom-buten-(2)-al-(1), α- oder β-Brom-crotonaldehyd $C_4H_5OBr = CH_3\cdot CH:CBr\cdot CHO$ oder $CH_3\cdot CBr:CH\cdot CHO$. *B.* Durch Schütteln des zugehörigen Diäthylacetals (s. u.) mit kalter $5^0/_0$iger Schwefelsäure (VIGNIER, *C. r.* 149, 404). — Schwachgelb gefärbte Flüssigkeit von außerordentlich stechendem, die Augen stark reizendem Geruch. Kp_{14}: 63—64°. — Oxydiert sich rasch an der Luft.

α- oder β-Brom-crotonaldehyd-diäthylacetal $C_8H_{15}O_2Br = CH_3\cdot CH:CBr\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ oder $CH_3\cdot CBr:CH\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch allmählichen Zusatz einer Auflösung von 1 At.-Gew. Natrium in Alkohol zu 1 Mol.-Gew. Dibrombutyraldehyddiäthylacetal (VIGNIER, *C. r.* 149, 404). — Farblose bewegliche Flüssigkeit von schwachem aromatischem Geruch. Kp_{15}: 86°. D^0: 1,247; D^{21}: 1,2255. n_D^{21}: 1,4565.

4. *α-Oxo-isobutylen, Dimethylketen* $C_4H_6O = (CH_3)_2C:CO$. *B.* Aus Bromisobutyrylbromid und Zink in Essigester (STAUDINGER, KLEVER, *B.* 39, 968). Beim Erhitzen von Dimethylmalonsäureanhydrid unter 12 mm Druck auf 160—180° im Wasserstoffstrom (ST., OTT, *B.* 41, 2215). — Leicht bewegliche, weingelbe Flüssigkeit, in flüssiger Luft zu schwach gelben Krystallen erstarrend. F: —97,5°. Kp_{12}: —48,5°; Kp_{760}: 34° (ST., O.). Polymerisiert sich bei Zimmertemperatur zu Tetramethylcyclobutandion. Wird durch Sauerstoff zu einem weißen, explosiven, nur in Aceton löslichen Körper (Superoxyd?) oxydiert (ST., K., *B.* 39, 970). Liefert mit Wasser Isobuttersäure, mit Alkohol deren Äthylester, mit Anilin das Anilid, mit Phenylhydrazin das Phenylhydrazid der Isobuttersäure (ST., K., *B.* 39, 970; 40, 1149). Mit Benzylidenanilin erhält man die Verbindung $\begin{matrix}(CH_3)_2C\text{---}CO\\ C_6H_5\cdot CH\text{---}N\cdot C_6H_5\end{matrix}$ (Syst. No. 3183) (ST., K., *B.* 40, 1152). Mit Chinon entsteht eine farblose Additionsverbindung vom Schmelzpunkt 104,5° (ST., K., *B.* 39, 971). Mit Chinolin bildet sich ein Anlagerungsprodukt $C_{17}H_{19}O_2N$ (Syst. No. 3077) (ST., K., *B.* 39, 971; 40, 1150).

Dimeres Dimethylketen $C_8H_{12}O_2 = (C_4H_6O)_2$. *B.* Als Nebenprodukt bei der Darstellung des Dimethylketens (STAUDINGER, KLEVER, *B.* 40, 1149). — Flüssigkeit von pfefferminzartigem Geruch. Kp: 170—171°. — Wird durch NaOH zu einer in Wasser leicht löslichen Säure aufgespalten. Gibt ein Monophenylhydrazon $C_{14}H_{18}ON_2$ (F: 66—67°).

5. *2-Methyl-propen-(1)-al-(3), α-Methyl-acrolein* $C_4H_6O = CH_2:C(CH_3)\cdot CHO$.

Dimethylacetal $C_6H_{12}O_2 = CH_2:C(CH_3)\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus α-Bromisobutyraldehyd-dimethylacetal mit heißer Kalilauge (ZEISEL, DANIEK, *M.* 30, 727). — Gibt mit $KMnO_4$ das Acetal $HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$.

5. Oxo-Verbindungen C_5H_8O.

1. *Penten-(1)-on-(3), Äthyl-vinyl-keton* $C_5H_8O = CH_2:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthyl-β-chloräthyl-keton und siedendem Diäthylanilin (BLAISE, MAIRE, *C. r.* 142, 216; *Bl.* [4] 3, 270, 271). — Flüssigkeit von stechendem Geruch. Kp_{57}: 31°; Kp_{80}: 38°.

Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln. — Polymerisiert sich leicht, besonders unter der Einw. von Hitze oder Alkalien. Addiert 1 Mol. HBr unter Bildung von Äthyl-β-bromäthyl-keton, 2 Atome Brom unter Bildung von Äthyl-α.β-dibromäthyl-keton und nimmt je nach den Versuchsbedingungen 1 Mol. HCN unter Bildung von β-Propionyl-propionsäurenitril oder 2 Mol. HCN unter Bildung von $NC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CN)\cdot CH_2\cdot CH_3$ auf (Maire, *Bl.* [4] 3, 280). Addiert aromatische primäre und sekundäre, sowie aliphatische, sekundäre Amine unter Bildung von Aminoketonen, z. B. $(R')(R)N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_2H_5$; bei primären aliphatischen Aminen läßt sich in Gegenwart von Ameisensäure die analoge Reaktion (unter gleichzeitiger Bildung komplexerer Nebenprodukte) herbeiführen (Blaise, Maire, *C. r.* 142, 217; *Bl.* [4] 3, 543, 549; *C. r.* 144, 93; *Bl.* [4] 3, 658).

Diäthylacetal $C_9H_{18}O_2 = CH_2:CH\cdot C(O\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Auf Zusatz eines Tropfens konz. Schwefelsäure zu einem äquimolekularen Gemisch von Äthyl-vinyl-keton und Orthoameisensäureester (Maire, *Bl.* [4] 3, 282). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{15}: 76—78°.

2. ***Penten-(1)-on-(4), Methyl-allyl-keton, Vinyl-aceton*** $C_5H_8O = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Allyljodid und Acetonitril durch Einw. von Zink in Benzol bei 0°; das Reaktionsgemisch wird durch verd. Schwefelsäure und Eis unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung zersetzt (Blaise, *Bl.* [3] 33, 40). — Flüssigkeit von stechendem Geruch. Kp: 107—108°. — Bei der Einw. von konz. Bromwasserstoffsäure entsteht 4-Brompentanon-(2). Wird durch verschiedene Agenzien leicht in Methylpropenylketon $CH_3\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$ umgelagert (Bl., *Bl.* [3] 33, 44).

3. ***Penten-(2)-on-(4), Methyl-propenyl-keton, Äthylidenaceton*** $C_5H_8O = CH_3\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Pentanol-(4)-on-(2) beim Erhitzen im Einschmelzrohr auf etwa 250°, beim mehrtägigen Kochen für sich oder rascher mit dem gleichen Gewichte Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler (Claisen, *B.* 25, 3166; *A.* 306, 326). Aus Methylallylketon durch Einw. von Mineralsäuren, von Natrium-Alkoholat oder Piperidin (Blaise, *Bl.* [3] 33, 44). Aus 4-Brom-pentanon-(2) durch heiße $KHCO_3$-Lösung (Bl., *Bl.* [3] 33, 45). — *Darst.* Durch 1—2-stündiges Erwärmen von Pentanol-(4)-on-(2) mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. entwässerter Oxalsäure (Pauly, v. Berg, *B.* 34, 2092 Anm.; s. a. Rupe, Hinterlach, *B.* 40, 4766). — Farblose Flüssigkeit von anfangs obstartigem, später scharf stechendem Geruch. Kp: 122° (Cl.), 120—121° (Bl.). D^{15}: 0,861 (Cl.). Löslich in Wasser (Cl.). — Bei der Kondensation mit Äthylmercaptan entsteht ein öliges Produkt, das bei der Oxydation die Verbindung $CH_3\cdot CH(SO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C(SO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_3$ liefert (Posner, *B.* 37, 504). Über die Einw. von Alkylmagnesiumhalogeniden und von Phenylmagnesiumbromid auf Äthylidenaceton vgl.: Kohler, *Am.* 38, 526; Grey, *Bl.* [4] 3, 378. Mit 2 Mol. Semicarbazid liefert Äthylidenaceton ein Semicarbazid-semicarbazon $C_7H_{16}O_2N_6$ (Syst. No. 389) (Rupe, Hinterlach, *B.* 40, 4766).

1.1.1-Trichlor-penten-(2)-on-(4), Trichloräthyliden-aceton $C_5H_5OCl_3 = CCl_3\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben Chloralaceton beim Erhitzen von Aceton mit Chloral auf 150° (J. Wislicenus, Kircheisen, *B.* 26, 909). — *Darst.* Chloralaceton wird in 9 Tln. konz. Schwefelsäure gelöst. Nach 12 Stunden gießt man die Lösung in Eiswasser; es scheidet sich Trichloräthylidenaceton aus (Salkind, Ж. 30, 906; *C.* 1899 I, 596). — Krystalle. F: 25—26°; Kp_{20}: 93—94° (S.). Kp_{120}: 136—140° (W., K.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther, Chloroform und Aceton, unlöslich in Wasser (S.). — Die Einw. von Hydroxylamin führt zu den Verbindungen $HO\cdot NH\cdot CCl_2\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$ und $HO\cdot NH\cdot CCl_2\cdot CH:CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$ (S.).

1.1.2.3.5.5-Hexachlor-penten-(2)-on-(4) $C_5H_2OCl_6 = CHCl_2\cdot CCl:CCl\cdot CO\cdot CHCl_2$. *B.* Beim Destillieren von 1 Tl. der Säure $HO_2C\cdot CCl_2\cdot CCl:CCl\cdot CO\cdot CHCl_2$ mit 2 Tln. Eisessig und ca. 25 Tln. Wasser (Zincke, Fuchs, *B.* 25, 2692). — Bernsteingelbes, durchdringend riechendes Öl. Kp_{20-25}: 147—148°. Liefert mit Anilin die Verbindung $C_5H_2OCl_5\cdot NH\cdot C_6H_5$ und mit o-Phenylendiamin die Verbindung $C_{11}H_7N_2Cl_5$.

1.1.3.5.5.5-Hexachlor-penten-(2)-on-(4) $C_5H_2OCl_6 = CHCl_2\cdot CH:CCl\cdot CO\cdot CCl_3$. *B.* Man versetzt die Lösung von 1 Tl. der Säure $HO_2C\cdot CCl_2\cdot CCl:CH\cdot CO\cdot CCl_3$ in 2 Tln. Eisessig mit 20 Tln. Wasser und leitet einen Dampfstrom ein (Zincke, Fuchs, *B.* 26, 505). — Gelbliches Öl von campherähnlichem Geruch. Kp_{18-20}: 122—124°. — Natronlauge spaltet sofort $CHCl_3$ ab.

1.1.2.3.5.5.5-Heptachlor-penten-(2)-on-(4) $C_5HOCl_7 = CHCl_2\cdot CCl:CCl\cdot CO\cdot CCl_3$. *B.* Bei längerem Kochen der Säure $HO_2C\cdot CCl_2\cdot CCl:CCl\cdot CO\cdot CCl_3$ mit essigsäurehaltigem Wasser (Zincke, Fuchs, *B.* 25, 2695). — Stechend riechendes Öl. Kp_{18-21}: 182—185°. — Kalilauge spaltet $CHCl_3$ ab. Anilin erzeugt die Verbindung $C_5HCl_6O\cdot NH\cdot C_6H_5$, o-Phenylendiamin die Verbindung $C_{11}H_6N_2Cl_6$.

Perchlor-penten-(2)-on-(4) $C_5OCl_8 = CCl_3 \cdot CCl:CCl \cdot CO \cdot CCl_3$. Als solches ist möglicherweise die Verbindung C_5OCl_8 aus Tetrachlorcyclopentendion aufzufassen, welche bei letzterem angeordnet ist (Syst. No. 668).

3-Brom-penten-(2)-on-(4) $C_5H_7OBr = CH_3 \cdot CH:CBr \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus dem unbeständigen Dibromid des Äthylidenacetons durch Erwärmen mit alkoh. Kalilauge (PAULY, v. BERG, *B.* **34**, 2093). — Flüssig. Kp_{16}: 68°.

4. *2-Methyl-buten-(1)-on-(3), Methyl-isopropenyl-keton* $C_5H_8O = CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Beim Erwärmen des α-Oxims $C_5H_8:N \cdot OH$ (s. u.) mit 10 Tln. verd. Schwefelsäure (WALLACH, *A.* **262**, 345). — Öl. Kp: 98—102°.

2-Methyl-buten-(1)-oxim-(3), „α-Oxim des Methylbutenons" $C_5H_9ON = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Beim Versetzen einer mäßig warmen Lösung von 4,6 g Natrium in 120 ccm absol. Alkohol mit 32 g Amylennitrosat $C_5H_{10}O_4N_2$ entstehen drei isomere Verbindungen von der Zusammensetzung C_5H_9ON. Man versetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser bis zur völligen Lösung des $NaNO_3$ und hebt das ausgeschiedene Öl sofort ab; durch Destillation der Lösung im Dampfstrome und Ausschütteln des Destillates mit Äther wird noch eine geringe Menge des Öls gewonnen. Die gereinigten öligen Produkte destilliert man im Dampfstrome. Es geht zunächst das α-Oxim, dann das β-Oxim über. Dem Rückstande entzieht man durch Äther das γ-Oxim (WALLACH, *A.* **262**, 339; J. SCHMIDT, AUSTIN, *B.* **35**, 3725). Entsteht auch bei der Destillation des β- oder γ-Oxims an der Luft oder beim Erwärmen derselben mit Schwefelsäure (3 Vol. H_2SO_4, 2 Vol. Wasser) (WALLACH, *A.* **262**, 353). — Tafeln. F: 45°; Kp_{55}: 83—84°. Äußerst leicht löslich in Äther, sehr leicht in Alkohol, $CHCl_3$, Ligroin und Benzol, schwerer in Wasser. — Löst sich in Natronlauge. Liefert ein Benzoylderivat. Liefert ein bei 58° schmelzendes Dibromid $CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CBr(CH_3) \cdot CH_2Br$.

Dimeres 2-Methyl-buten-(1)-oxim-(3), „β-Oxim des Methylbutenons" $C_{10}H_{18}O_2N_2 = (C_5H_9ON)_2$. *B.* Siehe bei dem α-Oxim. — Krystalle (aus Alkohol). F: 67—68°. Kp_{11}: 120—122°; Kp_{25}: 129—134°. — Unlöslich in Natronlauge. Geht bei der Destillation an der Luft oder beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure in α-Oxim über. Liefert kein Benzoylderivat. Liefert mit Brom in Eisessig ein Dibromid $C_{10}H_{18}O_2N_2Br_2$ (Nadeln vom Schmelzpunkt 102°), welches beim Kochen mit alkoh. Kalilauge in die Verbindung $C_{10}H_{17}O_2N_2Br$ (Säulen vom Schmelzpunkt 87°) übergeht (WALLACH, *A.* **262**, 347).

Trimeres 2-Methyl-buten-(1)-oxim-(3), „γ-Oxim des Methylbutenons" $C_{15}H_{27}O_3N_3 = (C_5H_9ON)_3$. *B.* Siehe bei dem α-Oxim. — Geruchlose Nadeln (aus Alkohol). F: 111°. — Geht bei der Destillation an der Luft oder beim Erwärmen mit Schwefelsäure in das α-Oxim über. Schwerer flüchtig mit Wasserdämpfen als das α- und β-Oxim. Unlöslich in Natronlauge. Liefert mit Brom in Eisessig ein Dibromid $C_{15}H_{27}O_3N_3Br_2$ (F: 82°), welches beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge in eine Verbindung $C_{15}H_{26}O_3N_3Br$ (Nadeln vom Schmelzpunkt 102° übergeht (WALLACH, *A.* **262**, 350).

5. *2-Methylal-buten-(1), α-Oxo-β-methylen-butan, α-Äthyl-acrolein* $C_5H_8O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CHO):CH_2$. *B.* Durch Erhitzen von β-Äthylglycerin-diäthyläther $C_2H_5 \cdot C(OH)(CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5)_2$ mit wasserfreier Oxalsäure (SOMMELET, *A. ch.* [8] **9**, 562; *Bl.* [4] **1**, 410). — Blaßgelbliche, erstickend riechende Flüssigkeit, die sich im Augenblick ihrer Bildung bereits teilweise zu polymerisieren scheint, da sie innerhalb 80° und 120° übergeht.

6. *2-Methyl-buten-(2)-al-(1), α.β-Dimethyl-acrolein, Tiglinaldehyd, Guajol* $C_5H_8O = CH_3 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Bei der trocknen Destillation des Guajac-Harzes (VÖLCKEL, *A.* **89**, 346; RICHTER, *Ar.* **244**, 96). Bei der Destillation von Guajac-Harzsäure (DÖBNER, LÜCKER, *Ar.* **234**, 590), Guajaconsäure (D., L., *Ar.* **234**, 601; R., *Ar.* **244**, 97), β-Guajaconsäure (R.) und Guajacinsäure (D., L., *Ar.* **234**, 605). Bei 24—30-stündigem Erhitzen eines äquimolekularen Gemenges von Acetaldehyd und Propionaldehyd mit dem gleichen Volum einer 27,7%igen wäßr. Natriumacetatlösung im geschlossenen Rohr auf 100° (LIEBEN, ZEISEL, *M.* **7**, 54). Durch Erhitzen des Aldols $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$ am Rückflußkühler (SCHMALZHOFER, *M.* **21**, 675). — Flüssigkeit von durchdringendem Geruch (LIEBEN, ZEISEL, *M.* **7**, 55). $Kp_{738,9}$: 115,8° (korr.) (L., Z.; vgl. v. GILM, HLASIWETZ, *A.* **106**, 380). D^{15}: 0,871 (VÖLCKEL). Tiglinaldehyd löst sich in 40—50 Tln. Wasser (L., Z.) und mischt sich mit Alkohol und Äther (V.). — Oxydiert sich an der Luft zu Tiglinsäure; daneben entstehen CO_2, Ameisensäure und Essigsäure (L., Z., *M.* **7**, 70; vgl. HERZIG, *M.* **3**, 120). Wird von CrO_3 zu Essigsäure, von HNO_3 zu Oxalsäure oxydiert (v. GILM, HLASIWETZ, *A.* **106**, 381). Liefert bei der Reduktion mit Eisen und Essigsäure Methyläthylacetaldehyd, Tiglinalkohol und Methyläthylcarbincarbinol $C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$ (LIEBEN, ZEISEL, *M.* **7**, 55; vgl. HERZIG, *M.* **3**, 122). Tiglinaldehyd vereinigt sich mit Brom zu $CH_3 \cdot CHBr \cdot CBr(CH_3) \cdot CHO$ (L., Z., *M.* **7**, 55). Mit einer wäßr. Lösung von schwefliger Säure gibt Tiglinaldehyd

in der Kälte die Sulfonsäure $HO_3S \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CHO$ und die Säure $HO_3S \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot O \cdot SO_3H$, in der Wärme anscheinend nur letztere (HAYMAN, M. 9, 1056). Mit konz. Natriumdisulfitlösung liefert er eine krystallisierte Verbindung, aus welcher er nicht durch Soda, wohl aber durch unvollständiges Neutralisieren mit Baryt wiedergewonnen werden kann (HERZIG, M. 3, 119). Tiglinaldehyd kondensiert sich mit Aceton bei Gegenwart von wäßr. Natronlauge zum Keton $CH_3 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$ (DAUTWITZ, M. 27, 773). Kondensation von Tiglinaldehyd mit Guajacol, Kreosol und Pyrogalloldimethyläther: DÖBNER, Ar. 234, 610.

6. Oxo-Verbindungen $C_6H_{10}O$.

1. *Hexen-(1)-on-(3), Propyl-vinyl-keton* $C_6H_{10}O = CH_2:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Chloräthyl-propyl-keton und siedendem Diäthylanilin (BLAISE, MAIRE, *C. r.* 142, 216; *Bl.* [4] 3, 270, 271). — Flüssigkeit von stechendem Geruch. Kp_{18}: 24°. Polymerisiert sich leicht.

2. *Hexen-(1)-on-(4), Äthyl-allyl-keton* $C_6H_{10}O = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Allyljodid und Propionitril in Gegenwart von Zink und Benzol bei 0°; während der Zers. der Reaktionsmasse durch Eis und verd. Schwefelsäure ist eine Temperatursteigerung zu vermeiden (BLAISE, *Bl.* [3] 33, 40). — Kp: 126—127°. — Bei der Einw. von HBr entsteht 5-Brom-hexanon-(3) (BL., *Bl.* [3] 33, 44). Wird durch verschiedene Agenzien leicht in Äthylpropenylketon (S. 735) umgelagert (BL., *Bl.* [3] 33, 44). — Das Oxim hat Kp_{18}: 84° (BL., *Bl.* [3] 44, 42).

3. *Hexen-(1)-on-(5), Allylaceton* $C_6H_{10}O = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Allylacetessigester mit alkoholischer Kalilauge (ZEIDLER, *A.* 187, 35). Durch Oxydation von Hexen-(1)-ol-(5) mit Chromsäure (GARDNER, PERKIN, *Soc.* 91, 851). Durch Behandlung von 6-Brom-hexanon-(2) mit Alkali (v. BRAUN, STECHELE, *B.* 33, 1473). — *Darst.* 70 g Allylacetessigester werden mit einer Lösung von 215 g krystallisiertem Bariumhydroxyd in 1650 ccm Wasser 6 Stunden gekocht (MERLING, *A.* 264, 323). Darst. aus Allylacetessigester durch Kochen mit Pottasche-Lösung: HENRY, *C.* 1898 II, 663. — Farblose Flüssigkeit. Kp_{760}: 128° (GARDNER, PERKIN; vgl. ZEIDLER); Kp: 129,5° (v. BRAUN, STECHELE, *B.* 33, 1472). $D_{17,5}^{27}$: 0,834 (Z.); D: 0,843 (v. B., ST.). — Wird von Chromsäuregemisch zu Essigsäure, Oxalsäure und CO_2 oxydiert (Z., *A.* 187, 37). Oxydation mit 1%iger Permanganatlösung liefert Lävulinsäure (v. BRAUN, STECHELE, *B.* 33, 1472). Ozon bei Gegenwart von Wasser erzeugt Lävulinaldehyd und Formaldehyd (HARRIES, *B.* 36, 1935). Bei Ausschluß von Wasser gibt Ozon das Ozonid $C_6H_{10}O_5$ (H., LANGHELD, *A.* 343, 347). Behandlung mit NaBrO liefert neben Bromoform wahrscheinlich Allylessigsäure (v. B., ST.). Die Reduktion des Allylacetons führt zu Methylbutenylcarbinol $CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ (CROW, *A.* 201, 42); als Nebenprodukt entsteht hierbei eine kleine Menge eines bei 254—262° siedenden Öles $C_{12}H_{22}O_2 = C_4H_7 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C_4H_7$ (?) (MARKOWNIKOW, KABLUKOW, Ж. 13, 358; *B.* 13, 1843). Phosphorpentachlorid gibt mit Allylaceton 5.5-Dichlor-hexen-(1) und 5-Chlor-hexadien-(1.5) (S. 254) (HENRY, *C. r.* 87, 171). Unterchlorige Säure erzeugt ein Chlor-hexanolon $C_6H_{11}O_2Cl$ (Syst. No. 113) (KABLUKOW, Ж. 19, 512; HENRY, *C.* 1898 II, 663). Einw. von Natriumdisulfit: O. HOFMANN, *A.* 201, 81. Einw. von sauren und alkalischen Agenzien: v. BRAUN, STECHELE, *B.* 33, 1473. Allylaceton gibt mit Äthylmercaptan ein Kondensationsprodukt, das bei der Oxydation die Verbindung $CH_3 \cdot CH(SO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(SO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_3$ liefert (POSNER, *B.* 37, 507). Das Produkt der Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Allylaceton gibt bei der Zers. mit Wasser 3-Methyl-hepten-(6)-ol-(3) $CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C_2H_5$ (SAND, SINGER, *A.* 329, 176). Durch Einw. von Bromessigester und Zink auf Allylaceton usw. erhält man den Ester $CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$ (v. B., ST., *B.* 33, 1475).

Ozonid des Allylacetons $C_6H_{10}O_5$. *B.* Aus Allylaceton und Ozon. — Sehr explosiver Sirup. D^{19}: 1,1814. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Formaldehyd, Lävulinaldehyd und H_2O_2 (HARRIES, LANGHELD, *A.* 343, 349).

Schwefligsäure-Verbindung des Allylacetons $C_6H_{12}O_4S$. *B.* Man läßt eine Lösung von Allylaceton in wäßr. schwefliger Säure mehrere Wochen lang stehen (KNOEVENAGEL, MORISSE, *B.* 37, 4048). — $Ba(C_6H_{11}O_4S)_2 + H_2O$.

Hexen-(1)-oxim-(5), Allylaceton-oxim $C_6H_{11}ON = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus Allylaceton und Hydroxylamin (NÄGELI, *B.* 16, 496). — Farblose Flüssigkeit von durchdringendem Geruch. Kp: 187,5° (korr.) (N.), 190° (v. BRAUN, STECHELE, *B.* 33, 1474). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (N.). — Wird durch Natrium und Alkohol zum 5-Aminohexen-(1) $CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ reduziert. Bei Verwendung von Amylalkohol entsteht gleichzeitig auch das gesättigte Amin $C_6H_{13} \cdot NH_2$ (v. B., ST.). Addiert Brom unter Bildung eines nicht destillierbaren Öles (N.). Bei Einw.

von P_2O_5 auf das Oxim bildet sich das Phosphat einer wahrscheinlich der Pyrrolreihe angehörenden Base (v. B., St.). Das Oxim liefert bei sukzessiver Behandlung mit Quecksilberacetat und KOH+KI die Verbindung $\begin{array}{c} IHg\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ O—N═C\cdot CH_3 \end{array}$ (Sand, Singer, *A.* 329, 180).

3-Brom-hexen-(1)-on-(5), γ-Brom-allylaceton $C_6H_9OBr = CH_2:CBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man digeriert 100 g Bromallylacetessigester $CH_2:CBr\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$ einige Stunden mit 400 ccm $20^0/_0$iger Schwefelsäure (Gardner, Perkin, *Soc.* 91, 850). — Kp_{767}: ca. 195° (geringe Zers.); Kp_3: 83°. D_{25}^{25}: 1,37934. Magnetische Rotation: Perkin, *Soc.* 91, 851. — Natrium reduziert in Alkohol bei 120° zu Hexen-(1)-ol-(5). Alkoh. Kalilauge erzeugt Hexin-(1)-on-(5).

Oxim $C_6H_{10}ONBr = CH_2:CBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)CH_3$. *B.* Aus γ-Bromallylaceton, Hydroxylamin-Hydrochlorid und methylalkoholischem Natron (Gardner, Perkin, *Soc.* 91, 850). — Öl. Kp_{12}: 118—120°.

4. *Hexen-(2)-on-(4), Äthyl-propenyl-keton* $C_6H_{10}O = CH_3\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthyl-allyl-keton durch Kochen mit Schwefelsäure (Blaise, *Bl.* [3] 33, 47). Aus 5-Brom-hexanon-(3) durch Kochen mit $KHCO_3$-Lösung (B., *Bl.* [3] 33, 47). — Kp: 137°. — Bei Einw. von 1 Mol. Semicarbazid entsteht das Semicarbazon, bei Einw. von 2 Mol. das Semicarbazid-semicarbazon $C_8H_{18}O_2N_6$ (s. Syst. No. 389).

5. Über ein *Hexenon unbekannter Konstitution* vgl. bei Chlorhexen $C_6H_{11}Cl$ aus Mannit, S. 216.

6. *2-Methylal-penten-(1), α-Propyl-acrolein* $C_6H_{10}O = CH_2:C(CHO)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Propylglycerin-diäthyläther $C_3H_7\cdot C(OH)(CH_2\cdot O\cdot C_2H_5)_2$ mit wasserfreier Ameisensäure (Sommelet, *A. ch.* [8] 9, 563; *Bl.* [4] 1, 411). — Farblose, stark riechende Flüssigkeit. Kp: 116—118°. — Liefert bei der Oxydation mit Ag_2O in Gegenwart von $Ca(OH)_2$ α-Propylacrylsäure.

7. *2-Methyl-penten-(2)-al-(1), α-Methyl-β-äthylacrolein* $C_6H_{10}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Beim Erhitzen von Propionaldehyd mit Natriumacetatlösung auf 100° (Lieben, Zeisel, *M.* 4, 16) oder mit Natronlauge (Hoppe, *M.* 9, 637). Beim Erwärmen von 1 Vol. Allylalkohol mit 2 Vol. $10^0/_0$iger Salzsäure auf 100° (Ssolonina, ЖК. 19, 306; *C.* 1887, 1248). — *Darst.* Zu 100 ccm auf 0° abgekühlten Propionaldehyds gibt man langsam 25 ccm $10^0/_0$iger Kalilauge; das sich stark erwärmende Gemisch wird nach 10 Minuten mit Schwefelsäure neutralisiert und mit Wasserdampf destilliert; das aus Methyläthylacrolein und unverändertem Propionaldehyd bestehende Produkt wird im CO_2-Strom fraktioniert (Doebner, Weissenborn, *B.* 35, 1144). — Durchdringend riechende Flüssigkeit. $Kp_{760,8}$: 137,3° (korr.); D^{20}: 0,8577 (L., Z.). Fast unlöslich in Wasser (L., Z.). — Bei der Oxydation mit Luft, Silberoxyd oder Chromsäuremischung liefert Methyläthylacrolein Methyläthylacrylsäure, eine amorphe Säure $C_6H_{10}O_3$, die Säure $C_2H_5\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$, Methylpropylketon, Propionsäure, Essigsäure, Ameisensäure und CO_2 (L., Z., *M.* 4, 52). Die Reduktion des Methyläthylacroleins mit Eisenfeile und Essigsäure führt zu 2-Methylpentanal $C_3H_7\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$, 2-Methyl-penten-(2)-ol-(1) $C_2H_5\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$ und 2-Methyl-pentanol $C_3H_7\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$ (L., Z., *M.* 4, 22). Beim Einleiten von NH_3 in Methyläthylacrolein fällt eine weiße, flockige, sehr zersetzliche Substanz aus (Waage, *M.* 4, 725; vgl. Hoppe, *M.* 9, 638). Erhitzt man das bei Einw. von NH_3-Gas auf Methyläthylacrolein in der Wärme entstandene Rohprodukt im Druckrohr 2 Tage auf 150°, so erhält man 3.5-Dimethyl-2-äthylpyridin (Waage, *M.* 4, 725). Erwärmt man Methyläthylacrolein mit alkoholischem Ammoniak auf 100°, so entsteht ein Produkt, das beim Erhitzen auf 200° 3.5-Dimethyl-2-äthylpyridin, eine Base $C_{12}H_{19}N$ (?) und ein Picolin C_6H_7N liefert (Hoppe, *M.* 9, 638). Methyläthylacrolein nimmt 1 Mol. Brom auf und bildet mit HCl ein sehr unbeständiges Additionsprodukt $C_6H_{11}OCl$ (Lieben, Zeisel, *M.* 4, 19). Beim Stehen mit einer kalten Lösung von SO_2 geht Methyläthylacrolein in Methylpropylacetaldehydsulfonsäure $C_3H_7\cdot C(CH_3)(SO_3H)\cdot CHO$ über (Ludwig, *M.* 9, 664), während in der Wärme die Säure $C_3H_7\cdot C(CH_3)(SO_3H)\cdot CH(OH)\cdot O\cdot SO_2H$ gebildet wird (L., *M.* 9, 661). Aus seiner Verbindung mit Natriumdisulfit kann Methyläthylacrolein durch Soda nicht abgeschieden werden (Lieben, Zeisel, *M.* 4, 19; vgl. Ludwig, *M.* 9, 660). Die Einw. von konz. Schwefelsäure bei Gegenwart von Alkohol auf Methyläthylacrolein ergibt Hexenyltrischwefelsäure $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(O\cdot SO_3H)\cdot CH(O\cdot SO_3H)_2$ (Syst. No. 113) (Ludwig, *B.* 25, 1409). Methyläthylacrolein erleidet durch alkoh. Kali Selbstkondensation, wobei je nach den angewandten Kalimengen entweder Methyläthylacrylsäure und ein Glykol $C_{12}H_{22}O_2$ oder dessen Methyläthylacrylsäureester $C_{18}H_{30}O_3$ oder ein Gemisch aller dreier Substanzen erhalten wird (v. Lenz, *M.* 24, 155).

Mit Isobutyraldehyd kondensiert sich Methyläthylacrolein zum Aldol $C_2H_5\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CHO$ (MORAWETZ, *M.* 26, 127).

Verbindung $C_{18}H_{36}N_2 = C_2H_5\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH:N\cdot CH(C_3H_7)\cdot NH\cdot CH(C_3H_7)\cdot N:CH\cdot C_3H_7$ (?) s. S. 631, Z. 1 v. o.).

2-Methyl-penten-(2)-oxim-(1), Methyläthylacroleinoxim $C_6H_{11}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus Methyläthylacrolein, salzsaurem Hydroxylamin und Soda (SSOLONINA, Ж. 19, 309). — Tafeln (aus Ligroin). F: 48—49°. Kp: 193—194°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Ligroin. Löslich in Alkalien.

Azin des Methyläthylacroleins $C_{12}H_{20}N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Hydrazinhydrat auf Methyläthylacrolein auf dem Wasserbade (DEMMER, *M.* 22, 69). — Krystalle. F: 54—55° (unkorr.). Kp_{20}: 150°. — Wird durch warme verd. Salzsäure gespalten.

8. ***2-Methyl-penten-(2)-on-(4), Isopropyliden-aceton, Mesityloxyd*** $C_6H_{10}O = (CH_3)_2C:CH\cdot CO\cdot CH_3$. Mesityloxyd ist vielleicht ein Gemisch von zwei Spielarten, deren Unterschiede auf einer feinen physikalischen Isomerie unbekannter Art beruhen. Denn es geht beim Schütteln mit Natriumdisulfit nicht vollständig in Lösung, und der ungelöste Teil zeigt von dem aus der Lösung regenierten Teil geringe Abweichungen im spez. Gewicht, im Brechungskoeffizienten und in der Schnelligkeit, mit welcher die Wirkung von Hydroxylamin, Semicarbazid usw. erfolgt, aber nicht in den Reaktionsprodukten (HARRIES, *B.* 32, 1326; *A.* 330, 189).

B. Man behandelt Isobutylen im geschlossenen Rohr mit Acetylchlorid und wenig $ZnCl_2$ (KONDAKOW, Ж. 26, 12) oder mit Essigsäureanhydrid und $ZnCl_2$ (K., Ж. 26, 232). Mit Salzsäure gesättigtes Aceton gibt beim Behandeln mit alkoholischem Kali Mesityloxyd (KANE, *Ann. d. Physik* 44, 475). Bei der Einw. von H_2SO_4 auf Aceton (KANE). Durch Einw. von Aceton auf Acetylchlorid in Gegenwart von $ZnCl_2$, Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasserdampf und Erhitzen des Destillats mit überschüssiger alkoh. Kalilauge während einiger Minuten bis nahe zum Sieden (neben Phoron) (DESCUDÉ, *A. ch.* [7] 29, 493). Durch 2-tägiges Erhitzen von Aceton mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 220—240° (MANNICH, HÂNCU, *B.* 41, 574; H., *B.* 42, 1053). Läßt man CaO, das etwas $Ca(OH)_2$ enthält, in der Weise auf Aceton einwirken, daß das Reaktionsprodukt der weiteren Einw. des Kondensationsmittels entzogen wird (Anwendung eines SOXHLET-Apparates), so enthält das Reaktionsprodukt außer Aceton fast nur Mesityloxyd (HOFFMAN, *Am. Soc.* 31, 723; vgl. FITTIG, *A.* 110, 32). Bei Behandlung von Aceton mit Calciumcarbid (BODROUX, TABOURY, *Bl.* [4] 3, 829). Aus Aceton und Zinkdimethyl oder Zinkdiäthyl (PAWLOW, *A.* 188, 130). Aus Aceton durch Kochen mit $^1/_{20}$—$^1/_{10}$ Tl. Anilinhydrochlorid am Rückflußkühler (KNOEVENAGEL, D. R. P. 162281; *C.* 1905 II, 726). Aus Diacetonalkohol durch Einw. geringer Mengen von konz. Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd oder Chlorzink bei erhöhter Temperatur (KOHN, D. R. P. 208635; *C.* 1909 I, 1282; vgl. HEINTZ, *A.* 178, 351). Aus einer Lösung von freiem Diacetonamin für sich oder mit Alkali (neben NH_3) (SOKOLOW, LATSCHINOW, *B.* 7, 1387, 1777; vgl. HEINTZ, *A.* 174, 156). Aus Diacetonaminsalzen bei Einw. von KNO_2 (So., LAT., *B.* 7, 1387), neben Diacetonalkohol (HEINTZ, *A.* 178, 342). Oxymesitencarbonsäure $CH_3\cdot C(OH):CH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$ (Syst. No. 282) zerfällt beim Erhitzen mit Kalk in Mesityloxyd und CO_2 (HANTZSCH, *A.* 222, 21), desgl. Isodehydracetsäure (Syst. No. 2619) (HANTZSCH, *A.* 222, 10). Aus β-Oxyisovaleriansäurenitril und Methylmagnesiumbromid in Äther (neben Diacetonalkohol) (LEMAIRE, *R.* 29, 69; *C.* 1909 I, 1983).

Darst. Man sättigt Aceton in einer Kältemischung mit HCl-Gas und gießt schon nach etwa $^1/_2$ Stunde (zur Vermeidung der Phoronbildung) die Flüssigkeit in Eiswasser; das abgeschiedene Öl wird mit Wasser und Alkalilauge gewaschen, getrocknet und fraktioniert (FREER, LACHMAN, *Am.* 19, 887 Anm.). Will man gleichzeitig Phoron gewinnen, so läßt man das mit HCl behandelte Aceton 2—3 Wochen in der Kälte stehen, scheidet mit Wasser ölige Chlorwasserstoff-Additionsprodukte des Mesityloxyds und Phorons ab, befreit sie durch Schütteln mit Natronlauge, Dampfdestillation über Kreidestücken, Behandlung mit alkoh. Kali von HCl und trennt schließlich das Reaktionsprodukt durch Fraktionierung in Mesityloxyd und Phoron (CLAISEN, *A.* 180, 4; KASANZEW, Ж. 7, 173). Über eine raschere Darstellung mit Hilfe von Acetylchlorid und Zinkchlorid s. DESCUDÉ, *A. ch.* [7] 29, 493.

Honigartig riechende Flüssigkeit (HARRIES, *B.* 32, 1329; vgl. FITTIG, *A.* 110, 34). Kp: 128,39° (LUGININ, *A. ch.* [7] 13, 332), 129,5—130° (korr.) (PERKIN, *Soc.* 53, 587), 130—131° (MANNICH, HÂNCU, *B.* 41, 575); Kp_{25}: 62,5°; $Kp_{19,88}$: 57,1°; Kp_{17}: 50°; Kp_{10}: 41°; $Kp_{8,8}$: 37°; $Kp_{3,84}$: 24,5° (KAHLBAUM, Siedetemperatur und Druck [Leipzig 1885], S. 85); Kp_{11}: 34—35° (HARRIES, *B.* 32, 1329). D^0_4: 0,8706; D^{15}_{15}: 0,8612; D^{25}_{25}: 0,8548 (PERKIN, *Soc.* 53, 587); D^{20}_4: 0,8578 (BRÜHL, *A.* 235, 7); D^{20}_4: 0,86532 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 352). D^{15} des disulfitlöslichen Anteils: 0,85680; D^{15} des disulfitunlöslichen Anteils: 0,85618 (HARRIES, *B.* 32, 1329; *A.* 330, 189). Unlöslich in Wasser, mischbar in allen Verhältnissen mit Alkohol

und Äther (FITTIG, *A.* 110, 34). n_α^{20}: 1,44028; n_D^{20}: 1,44397; n_γ^{20}: 1,46192 (BRÜHL, *A.* 235, 8). n_D^{20} des in Natriumdisulfit löslichen Anteils: 1,44461; n_D^{20} des in Natriumdisulfit unlöslichen Anteils: 1,44361 (HARRIES, *A.* 330, 189). Molekularbrechungsvermögen: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 352. Verdampfungswärme: LUGININ, *A. ch.* [7] 13, 355. Molekulare Verbrennungswärme (flüssig): 846,138 Cal. (LUG., *C. r.* 100, 64). Spezifische Wärme: LUG., *A. ch.* [7] 13, 320. Dielektrizitätskonstante: WALDEN, *Ph. Ch.* 46, 177.

Bei anhaltendem Kochen von Mesityloxyd mit verdünnter Salpetersäure entstehen Essigsäure und Oxalsäure (CLAISEN, *A.* 180, 6). Bei der Oxydation mit Permanganatlösung entstehen Essigsäure und α-Oxyisobuttersäure (PINNER, *B.* 15, 591). Oxydiert man mit 1°/₀-iger Permanganatlösung unter Kühlung oder arbeitet man in wäßr. Acetonlösung, so erhält man 2-Methyl-pentandiol-(2.3)-on-(4) $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CH_3$ (HARRIES, PAPPOS, *B.* 34, 2979). Mesityloxyd liefert bei der Oxydation mittels Natriumhypochlorits in guter Ausbeute β.β-Dimethylacrylsäure (BARBIER, LÉSER, *Bl.* [3] 33, 815), desgl. mit Natriumhypobromit (KOHN, *M.* 24, 770). Gibt mit Wasserstoffsuperoxyd die Verbindung $C_{12}H_{22}O_6$ (S. 738) (WOLFFENSTEIN, *B.* 28, 2268). Beim Einleiten von Ozon in stark gekühltes Mesityloxyd bildet sich ein stechend riechendes Ozonid $C_6H_{10}O_5$ (S. 738), das sich beim Herausnehmen aus der Kältemischung unter Explosion zersetzt; bei Gegenwart von Wasser wird Mesityloxyd von Ozon glatt zu Aceton und Methylglyoxal oxydiert (HARRIES, *B.* 36, 1933; H., TÜRK, *B.* 38, 1631). — Mesityloxyd wird bei 160—190° durch Wasserstoff in Gegenwart von Nickel zu Methylisobutylketon reduziert (SABATIER, MAILHE, *A. ch.* [8] 16, 79; DARZENS, *C. r.* 140, 152); als Nebenprodukte können auftreten Methylisobutylcarbinol und 2-Methylpentan (SKITA, ARDAN, KRAUSS, *B.* 41, 2938). Methylisobutylcarbinol wird auch bei der Reduktion des Mesityloxyds mit Natrium in wäßr.-ätherischer Lösung gebildet (KERP, *A.* 290, 148). Dagegen führt die Reduktion mit Natrium- oder Aluminium-Amalgam zum Desoxymesityloxyd

$(CH_3)_2C—CH_2—C—CH_3$
$(CH_3)_2C———C—CO\cdot CH_3$

(HARRIES, ESCHENBACH, *B.* 29, 387; H., HÜBNER, *A.* 296, 308). — PCl_5 gibt mit Mesityloxyd 5.5-Dichlor-2-methyl-penten-(2) (BAEYER, *A.* 140, 298). Mesityloxyd verbindet sich mit HBr-Gas zu $C_6H_{11}OBr$ (RUPE, KESSLER, *B.* 42, 4715), mit HI zu $C_6H_{11}OI$ (PAWLOW, *A.* 188, 138). Es vereinigt sich mit Chlor zu Methyl-α.β-dichlorisobutylketon $(CH_3)_2CCl\cdot CHCl\cdot CO\cdot CH_3$ (PAULY, LIECK, *B.* 33, 502), mit Brom zu Methyl-α.β-dibromisobutyl-keton (CLAISEN, *A.* 180, 11). Addiert schweflige Säure zu Methylisobutylketonsulfonsäure $(CH_3)_2C(SO_3H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (KERP, MÜLLER, *A.* 299, 217), analog Natriumdisulfit zu $(CH_3)_2C(SO_3Na)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (vgl. dazu die Bemerkung am Anfang dieses Artikels) (PINNER, *B.* 15, 592; HARRIES, *A.* 330, 188). — Bei Einw. von NH_3 auf Mesityloxyd entsteht leicht Diacetonamin $(CH_3)_2C(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (SOKOLOW, LATSCHINOW, *B.* 7, 1387). Bei Behandlung mit Hydroxylamin liefert Mesityloxyd je nach den Versuchsbedingungen Diacetonhydroxylamin $(CH_3)_2C(NH\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (Syst. No. 384) (HARRIES, GLEY, *B.* 31, 1808), α- und β-Mesityloxim (HARR., GL., *B.* 32, 1331) und Trimethyl-dihydroisoxazol

$(CH_3)_2C\cdot CH:C\cdot CH_3$
$NH—O$

(HARR., JABLONSKI, *B.* 31, 1380). Mit Hydrazin verbindet sich Mesityloxyd zu Trimethylpyrazolin

$(CH_3)_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot CH_3$
$NH——N$

(CURTIUS, WIRSING, *J. pr.* [2] 50, 546). — Mesityloxyd geht beim Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure in Aceton über (CLAISEN, *B.* 7, 1169; *A.* 180, 20); auch durch Alkali erfolgt Spaltung in Aceton (vgl. HARRIES, *B.* 32, 1328). Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure entsteht Mesitylen (CLAISEN, *B.* 7, 1169; *A.* 180, 17; vgl. HOLTMEYER, *Z.* 1867, 688). — Bildung einer Natriumverbindung des Mesityloxyds bei der Einw. von Natrium: FREER, LACHMAN, *Am.* 19, 887. Mesityloxyd läßt sich durch Calciumcarbid zu einem Gemisch von Ketonen $C_{12}H_{18}O$ kondensieren (BODROUX, TABOURY, *C. r.* 149, 423; *Bl.* [4] 5, 952).

Mesityloxyd kondensiert sich mit Äthylmercaptan in Gegenwart von HCl zu 3.4.4-Tris-[äthylthio]-2-methyl-pentan $CH_3\cdot C(S\cdot C_2H_5)_2\cdot CH(S\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)_2$ (POSNER, *B.* 34, 1398; s. ferner P., *B.* 35, 801, 807). Leitet man HCl in das Gemisch von Mesityloxyd und Benzaldehyd ein, so entsteht Benzylidenmesityloxyd $(CH_3)_2C:CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ (CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* 14, 351). Kondensation von Mesityloxyd und Benzaldehyd bei Gegenwart von Natronlauge: VORLÄNDER, *B.* 30, 2267. Mit Benzil in Gegenwart von NaOH entsteht Isopropylidenanhydroacetonbenzil

$C_6H_5\cdot C=CH—CO$
$C_6H_5\cdot C(OH)—C=C(CH_3)_2$

(JAPP, KNOX, *Soc.* 87, 674). Mesityloxyd reagiert mit KCN unter Bildung von Mesitonsäurenitril $(CH_3)_2C(CN)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ und von Mesitonsäurenitrilcyanhydrin $(CH_3)_2C(CN)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CN$ (LAPWORTH, *Soc.* 85, 1218, 1223). Beim Erhitzen von Mesityloxyd mit Acetamid und $ZnCl_2$ entsteht eine bei 175—180° siedende Base $C_8H_{13}ON$ (CANZONERI, SPICA, *G.* 14, 349). Beim Erwärmen mit Phenylessigsäureäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol

auf dem Wasserbade entsteht 1.1-Dimethyl-2-phenyl-cyclohexandion-(3.5) (BORSCHE, *B.* 42, 4498). Mesityloxyd gibt mit Oxaläther bei Gegenwart von Natrium je nach den Versuchsbedingungen Mesityloxydoxalsäureäthylester $(CH_3)_2C:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$ (CLAISEN, *A.* 291, 119) oder Oxalyldimesityloxyd $[(CH_3)_2C:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO]_2$ (CLAISEN, *A.* 291, 136). Mit Guanidin bildet Mesityloxyd je nach den Bedingungen Diacetonguanidin $NH_2 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ oder Amino-trimethyl-dihydropyrimidin $H_2N \cdot C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N—C(CH_3)_2}{N{=}C(CH_3)}{>}CH_2$ (W. TRAUBE, SCHWARZ, *B.* 32, 3163). Mit Semicarbazid entstehen aus Mesityloxyd je nach den Bedingungen das Semicarbazon $C_7H_{13}ON_3$ (SCHOLTZ, *B.* 29, 612; HARRIES, KAISER, *B.* 32, 1339), das Semicarbazid-semicarbazon $C_8H_{18}O_2N_6$ (Syst. No. 389) (RUPE, SCHLOCHOFF, *B.* 36, 4379; RUPE, KESSLER, *B.* 42, 4503) und eine dem Semicarbazon isomere Verbindung $C_7H_{13}ON_3$ (s. beim Semicarbazon, Syst. No. 209) (RUPE, SCHLOCHOFF, *B.* 36, 4379). Mesityloxyd reagiert mit Methylamin unter Bildung von Methyldiacetonamin und mit Dimethylamin unter Bildung von Dimethyldiacetonamin (HOCHSTETTER, *M.* 24, 775). Mit Äthylendiamin entsteht die Verbindung

$(CH_3)_2C$——CH_2————$C(CH_3)$
$\quad\;\,\cdot \qquad\qquad\qquad\qquad\;\; \ddot{}$
$\qquad NH—CH_2—CH_2—N$

(GUARESCHI, *B.* 28 Ref., 161). Über Reaktion mit Orthodiaminen der Benzolreihe s. EKELEY, *B.* 39, 1647. Mit β-Benzylhydroxylamin gibt Mesityloxyd die Verbindung $C_{13}H_{19}O_2N$ (SCHEIBER, WOLF, *A.* 357, 28). Es läßt sich mittels Methylmagnesiumjodids in 2.4-Dimethylpenten-(2)-ol-(4) $(CH_3)_2C:CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ überführen (VON FELLENBERG, *B.* 37, 3578), mittels Benzylmagnesiumchlorids in das analog zusammengesetzte 2-Methyl-4-benzyl-penten-(2)-ol-(4) (v. FELLENBERG, *B.* 39, 2064). Dagegen liefert es mit Phenylmagnesiumbromid Dimethobutadienylbenzol $(CH_3)_2C:C:C(CH_3)(C_6H_5)$ (KLAGES, *B.* 37, 2306). Über die Einw. von GRIGNARDschen Lösungen vgl. ferner: KOHLER, *Am.* 38, 528.

Verhalten von Mesityloxyd im Tierkörper: LEWIN, *A. Pth.* 56, 346.

Mesityloxyd-Quecksilberchlorid $C_6H_{10}O+HgCl_2$. *B.* Durch Einw. von Mesityloxyd auf eine warme Lösung von $HgCl_2$ (E. ERDMANN, *B.* 37, 4571). — Nädelchen. Löslich in heißem Alkohol, warmem Wasser und Äther. Zersetzt sich beim Erhitzen für sich und beim Kochen mit Wasser.

Mesityloxyd-Platinchlorür, „Acechlorplatin“ $C_6H_{10}O+PtCl_2$. *B.* Durch Eindunsten einer Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure in Mesityloxyd über Ätznatron im Vakuum (PRANDTL, K. A. HOFMANN, *B.* 33, 2982). Durch Behandeln von Aceton mit Platinchlorid (ZEISE, *A.* 33, 34). — Hellgelbe Nadeln aus Aceton. Leicht löslich in Aceton, löslich in Wasser; sehr wenig löslich in Äther. Zersetzt sich bei 170°. Löslich in Natronlauge und Ammoniak (P., H.).

Mesityloxyd-ozonid $C_6H_{10}O_3$. *B.* Durch Sättigen von stark gekühltem Mesityloxyd mit Ozon (HARRIES, TÜRK, *B.* 38, 1631). — Grüner, sehr explosiver Sirup, schon bei Zimmertemperatur selbstentzündlich. Bei der Einw. von Wasser tritt Spaltung in Methylglyoxal, Acetonsuperoxyd und H_2O_2 ein.

Verbindung $C_{12}H_{22}O_6 = (CH_3)_2C(OH) \cdot C(OH)(CO \cdot CH_3) \cdot C(OH)(CO \cdot CH_3) \cdot C(OH)(CH_3)_2$ (?). *B.* Bei mehrmonatigem Stehen (unter Umschütteln) von 10 g Mesityloxyd mit 100 g 10%ig. Wasserstoffsuperoxyd (WOLFFENSTEIN, *B.* 28, 2268). — Krystallkörner (aus Äther-Alkohol). F: 123°. Verpufft durch Schlag. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Aceton, Benzol. — Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Mesityloxyd und H_2O_2.

Verbindung $C_{12}H_{18}O$ aus Mesityloxyd und Natriumäthylat s. S. 647.

Kohlensäure-äthyl-isomesityloxydester $C_9H_{16}O_3 = (CH_3)_2C:CH \cdot C(:CH_2) \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$ s. Syst. No. 199.

2-Methyl-penten-(2)-oxim-(4), Mesityloxim $C_6H_{11}ON = (CH_3)_2C:CH \cdot C(:NOH) \cdot CH_3$. Mesityloxim existiert in zwei Modifikationen (HARRIES, GLEY, *B.* 31, 1808; 32, 1330). Beide (s. u.) sind mit Wasserdampf leicht flüchtig. Beim Kochen der Hydrochloride mit Wasser entsteht Diacetonhydroxylamin, indem zunächst Spaltung in Mesityloxyd und salzsaures Hydroxylamin eintritt (H., GL.).

a) **Labiles Oxim (Oxim von Nägeli), α-Mesityloxim** (alkalistabil). Konfiguration:

$(CH_3)_2C:CH \cdot C \cdot CH_3$?
$\qquad\qquad\quad \ddot{N} \cdot OH$

(HARRIES, GLEY, *B.* 32, 1331). *B.* Durch Einw. von freiem Hydroxylamin auf Mesityloxyd (NÄGELI, *B.* 16, 495). Durch Kochen von β-Mesityloxim mit Natronlauge (H., G., *B.* 32, 1330). — *Darst.* Man löst 100 g Mesityloxyd in 1 Liter Alkohol, fügt eine Lösung von 70 g Hydroxylamin-Hydrochlorid in möglichst wenig Wasser hinzu und macht unter Vermeidung von Temperaturerhöhung mit überschüssigem festen kryst. Natriumcarbonat alkalisch. Nach 5—8 Tagen destilliert man den Alkohol im Wasserbade ab, wäscht das ausgeschiedene Öl mit dem doppelten Volum Wasser, äthert aus und fraktioniert im Vakuum (HARRIES, *A.* 330, 192). — Gelbes, stark lichtbrechendes Öl. Kp_{16}: 85° (H., G., *B.* 31, 1381); Kp: 180—1[illegible]°

(Zers.) (NÄGELI). D_4^{21}: 0,9417 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 216); D_4^{20}: 0,9458 (HARRIES, *A.* 330, 193). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, CS_2, Benzol und Ligroin (N.). n_α^{21}: 1,48655; n_D^{21}: 1,49083; n_γ^{21}: 1,51209 (BRÜHL); n_D^{20}: 1,48422 (HARRIES, *A.* 330, 193). Oberflächenspannung, Viscosität: DUTOIT, FATH, *C.* 1904 I, 256. — Wird von heißer verd. Salpetersäure in die Verbindung $C_6H_9O_4N_3$ (Syst. No. 4637) verwandelt (HARRIES, *B.* 33, 2000). α-Mesityloxim reduziert FEHLINGsche Lösung selbst bei längerem Kochen nicht (H., JABLONSKI, *B.* 31, 1381). Die Reduktion mit Natrium in absolutem Alkohol führt zu β-Isohexylamin $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$, Oxy-$\beta$-isohexylamin $C_6H_{15}ON$ (Syst. No. 354) und einer Base $C_6H_{13}N$, die bei der Destillation ihres Hydrochlorids in NH_4Cl und 2-Methyl-pentadien-(2.3) $(CH_3)_2C:C:CH\cdot CH_3$ zerfällt (KERP, *A.* 290, 148). α-Mesityloxim löst sich in viel Ammoniak und in Natronlauge (NÄGELI). Bei längerem Kochen mit sehr konz. Kalilauge spaltet es sich teilweise in Aceton und Acetoxim (H., G., *B.* 32, 1331). — Natriumsalz. $NaC_6H_{10}ON$. Undeutlich krystallinische, hygroskopische Masse (H., G., *B.* 32, 1332). — Hydrochlorid $C_6H_{11}ON+HCl$. Vierseitige Tafeln (aus absolutem Alkohol und Äther). Sintert unter 55°, schmilzt — meist nicht vollständig — bei ca. 62°, völlig bei ca. 70° und erstarrt bei ca. 80° wieder, sich in das Hydrochlorid des β-Mesityloxims hierbei umlagernd (H., J., *B.* 31, 1381). — Hydrobromid $C_6H_{11}ON+HBr$. Zugespitzte, gekreuzte Nadeln (aus Alkohol und Äther). Sintert von 93° ab, schmilzt bei ca. 114° (H., G., *B.* 32, 1332).

b) Stabiles Oxim, β Mesityloxim (säurestabil). Konfiguration: $(CH_3)_2C:CH\cdot C\cdot CH_3$? / $HO\cdot N$ (HARRIES, GLEY, *B.* 32, 1331). *B.* Durch wiederholtes Destillieren des α-Mesityloxims unter vermindertem Druck (H., G., *B.* 32, 1330). Das Hydrochlorid entsteht durch Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf Mesityloxyd in der Kälte oder durch längeres Erhitzen des salzsauren α-Oxims auf ca. 80° (H., J., *B.* 31, 1381). — Strahlige Blätter. F: 49°. Kp_{12}: 102°; Kp_9: 92° (H., J.). D^{40}: 0,96864; n_D^{40}: 1,49001 (geschmolzen) (HARRIES, *A.* 330, 193). Oberflächenspannung, Viscosität: DUTOIT, FATH, *C.* 1904 I, 256. — Natriumsalz $NaC_6H_{10}ON$. Undeutlich krystallinische Masse (H., G.). — Hydrochlorid $C_6H_{11}ON+HCl$. Nadeln. F: 123° unter Zersetzung (H., J.). — Hydrobromid $C_6H_{11}ON+HBr$. Vierseitige Tafeln aus Alkohol und Äther. F: 129° unter Zersetzung (H., G.).

2-Methyl-penten-(2)-nitrimid-(4), Mesitylnitrimin $C_6H_{10}O_2N_2 = (CH_3)_2C:CH\cdot C(:N\cdot NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Amylnitrit auf α- oder β-Mesityloxim in Eisessig (HARRIES, GLEY, *B.* 32, 1336; H., *A.* 319, 231). — Weiße Nadeln (aus Alkohol) mit bläulichem Schimmer. F: ca. 155—156° (Zers.). Leicht löslich in Essigester und heißem Wasser, löslich in 15 bis 16 Tln. kochendem Alkohol, unlöslich in Äther und Petroläther (H., G.). — Entfärbt sofort Permanganatlösung. Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Wasser 3.3.5-Trimethylpyrazolin (H., *A.* 319, 234). Liefert mit heißer verd. Salpetersäure die Verbindung $C_6H_9O_4N_3$ (Syst. No. 4637) (H., *B.* 33, 2000; *A.* 319, 242). Addiert allmählich Brom in Eisessiglösung (H., *A.* 319, 232). Wird durch Kochen mit 40%iger Kalilauge in α-Mesityloxim und Kaliumnitrit zerlegt (H., *A.* 319, 232). Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 120° in das Oxim des Ketotrimethyldihydroisoxazols („Isomesitylnitrimin") $(CH_3)_2C$——$C:N\cdot OH$ / O—$N=C$—CH_3 über (H., *A.* 319, 236). Gibt beim Erwärmen mit 40%iger Salzsäure eine in glänzenden Blättern krystallisierende, leicht lösliche, sehr beständige Verbindung $C_6H_{10}ON_2Cl_2$ vom Schmelzpunkt 48° (H., G., *B.* 32, 1337), die vielleicht ein Pyrazolinderivat darstellt, da sie bei der Reduktion glatt 3.3.5-Trimethylpyrazolin liefert (H., *A.* 319, 235).

3-Chlor-2-methyl-penten-(2)-on-(4), Chlor-mesityloxyd $C_6H_9OCl = (CH_3)_2C:CCl\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Kali auf Mesityloxyddichlorid in gekühltem Alkohol (PAULY, LIEBCK, *B.* 33, 502). — Stechend riechende Flüssigkeit. Kp_{12}: 47°. D_4^{11}: 1,1268. — Addiert 2 Atome Chlor.

3-Brom-2-methyl-penten-(2)-on-(4), Brom-mesityloxyd $C_6H_9OBr = (CH_3)_2C:CBr\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. alkoh. Kalilauge auf eine gekühlte alkoh. Lösung von Mesityloxyddibromid (PAULY, LIEBCK, *B.* 33, 501). — Öl, dessen Dämpfe die Schleimhäute angreifen. Kp_{20}: 60—61°. D_4^{11}: 1,2832. — Reduziert FEHLINGsche Lösung und Silberoxyd. Addiert 2 Atome Brom. Bildet beim Kochen mit Pottaschelösung Acetylisobutyryl $(CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$. Bei der Einw. von Ammoniak entstehen zwei sauerstofffreie Basen, von welchen die eine eine wasserhelle Flüssigkeit (Kp_{16}: 54°) ist, während die andere bei 84° schmilzt und unter 16 mm Druck bei 121° siedet.

5-Nitro-2-methyl-penten-(2)-on-(4), α-Nitro-mesityloxyd $C_6H_9O_3N = (CH_3)_2C:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NO_2$. *B.* Aus dem zugehörigen Anil $(CH_3)_2C:CH\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot NO_2$ beim Erwärmen mit konz. Chlorwasserstoffsäure (HARRIES, *A.* 319, 248). — Gelbe, stechend riechende Flüssigkeit. Kp_{22}: 95—96°; siedet in kleinen Mengen unter gewöhnlichem Drucke unzersetzt. $D^{27,2}$: 1,212. — Entfärbt Brom in CS_2. Gibt mit Semicarbazid Nitroaceton-semicarbazon.

9. ***Diäthylketen*** $C_6H_{10}O = (C_2H_5)_2C:CO$. *B.* Bei langsamem Erhitzen von Diäthylmalonsäureanhydrid auf 81—100°, zuletzt 180° unter 12 mm Druck im Wasserstoffstrom (STAUDINGER, OTT, *B.* **41**, 2216). — Flüssigkeit, die in flüssiger Luft zu einer schwach gelben Krystallmasse erstarrt. Kp_{760}: 91—92°. Absorptionsspektrum und Fluorescenz: STARK, STEUBING, *C.* **1908** II, 1800. Bedeutend beständiger als Dimethylketen. — Gibt mit Anilin Diäthylessigsäureanilid.

7. Oxo-Verbindungen $C_7H_{12}O$.

1. ***Hepten-(1)-on-(4), Propyl-allyl-keton*** $C_7H_{12}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH: CH_2$. *B.* Aus Allyljodid und Butyronitril in Benzol bei Gegenwart von Zink bei 0° (BLAISE, *Bl.* [3] **33**, 40). — Kp: 146—147°; Kp_{30}: 54—55°. — Bei der Einw. von HBr entsteht 2-Bromheptanon-(4) (BL., *Bl.* [3] **33**, 44). Wird durch verschiedene Agenzien leicht in Propylpropenylketon (s. u.) umgelagert (BL., *Bl.* [3] **33**, 44).

Das Oxim hat Kp_{12}: 92—93° (BL., *Bl.* [3] **33**, 43).

2. ***Hepten-(2)-on-(4), Propyl-propenyl-keton*** $C_7H_{12}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH: CH \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Propyl-allyl-keton mit 20%iger Schwefelsäure (BLAISE, *Bl.* [3] **33**, 45). Aus 2-Bromheptanon-(4) mittels wäßr. Kaliumdicarbonatlösung (BL.). — Kp: 156—157°.

3. ***2-Methyl-hexen-(2)-on-(4)*** $C_7H_{12}O = (CH_3)_2C:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus β.β-Dimethylacrylsäurechlorid und $C_2H_5 \cdot ZnI$ (BLAISE, MAIRE, *C. r.* **145**, 74; *A. ch.* [8] **15**, 571). — Flüssigkeit von angenehmem, etwas stechendem Geruch. Kp: 148°.

4. ***2-Methyl-hexen-(3)-on-(5), Isobutylidenaceton*** $C_7H_{12}O = (CH_3)_2CH \cdot CH: CH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Isobutyraldehyd und Aceton mittels 10%iger Natronlauge (BARBIER, BOUVEAULT, *C. r.* **120**, 1270; FRANKE, KOHN, *M.* **20**, 878). Aus 2-Methylhexanol-(3)-on-(5) durch Erhitzen (F., K., *M.* **20**, 900). — Stark, anfangs nicht unangenehm, später widerlich riechende Flüssigkeit. Kp: 153—155° (B., B.). Kp_{750}: 157° (korr.); Kp_{16}: 51° (F., K.). — Wird durch Einw. von Brom und verd. Kalilauge in 2-Methyl-penten-(3)-säure-(5) $(CH_3)_2CH \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ übergeführt (F., K.). Bei der Oxydation mit kalter $KMnO_4$-Lösung entstehen hauptsächlich Essigsäure und Isobutyrylameisensäure $(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CO_2H$, neben wenig Isobuttersäure (F., K.). Gibt durch Reduktion mit Wasserstoff bei 180—190° in Gegenwart von fein verteiltem Nickel, das durch Reduktion von Nickeloxyd bei 245—250° gewonnen wird, Methylisoamylketon (DARZENS, *C. r.* **140**, 152). Addiert 2 Atomgewichte Brom (F., K.).

Oxim $C_7H_{13}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH:CH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus Isobutylidenaceton, Hydroxylamin-Hydrochlorid und Soda in alkoh. Lösung (BARBIER, BOUVEAULT, *C. r.* **120**, 1270; FRANKE, KOHN, *M.* **19**, 371). — Wasserhelle dicke Flüssigkeit von charakteristischem Oximgeruch. Kp_6: 100°; D: 0,9322 (B., B.). Kp_{15}: 103° (F., K., *M.* **19**, 371). — Geht bei energischer Behandlung mit Essigsäureanhydrid in eine bei 84° schmelzende Verbindung $(CH_3)_2CH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ resp. $(CH_3)_2CH \cdot CH:CH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ über (F., K., *M.* **20**, 897).

5. ***2-Methyl-hexen-(5)-on-(4), Isobutyl-vinylketon*** $C_7H_{12}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus β-Chloräthyl-isobutyl-keton durch siedendes Diäthylanilin (BLAISE, MAIRE, *C. r.* **142**, 216; *Bl.* [4] **3**, 270, 271). — Kp_{10}: 32°.

6. ***3-Methyl-hexen-(2)-on-(4), Tiglinsäure-äthylketon*** $C_7H_{12}O = CH_3 \cdot CH: C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von P_2O_5 auf Äthyl-oxypivalyl-keton $CH_2(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$ bei 220° (unter Umlagerung) (BLAISE, HERMAN, *C. r.* **146**, 1326; *A. ch.* [8] **20**, 184). Durch Einw. von Tiglinsäurechlorid auf $C_2H_5 \cdot ZnI$ (BL., H., *C. r.* **146**, 1327; *A. ch.* [8] **20**, 193). Durch Verseifen von $CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C_2H_5$ mit 10%iger Kalilauge in der Kälte, neben dem Keton $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C_2H_5$ (BLAISE, HERMAN, *C. r.* **146**, 1327; *A. ch.* [8] **20**, 193). — Kp_{18}: 54,5°; Kp_{12}: 50,5°.

7. ***3-Methyl-hexen-(3)-on-(5)*** $C_7H_{12}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Siehe 2.3-Dimethyl-penten-(2)-on-(4) sub Nr. 10 (KONDAKOW, Ж. **26**, 8; *B.* **27** Ref., 309). — Öl. Kp: 147—153°.

8. ***3-Methyl-hexen-(5)-on-(2)*** $C_7H_{12}O = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Methylallylacetessigester durch Kochen mit verdünntem Barytwasser (JACOBI, MERLING, *A.* **278**, 11). — Aromatisch riechendes Öl. Kp: 138—140°. D^{15}: 0,845.

9. ***3-Methylen-hexanon-(4), γ-Oxo-δ-methylen-hexan*** $C_7H_{12}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:CH_2) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Verseifen von Acetoxymethyl-hexanon, $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot$

$CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot C_2H_5$, mit 20%iger wäßr. Kalilauge (BLAISE, MAIRE, *C. r.* 145, 73; *A. ch.* [8] 15, 570). — Flüssigkeit von kräftigem, schwach stechendem Geruch. Kp: 137°.

10. ***2.3-Dimethyl-penten-(2)-on-(4), Methylmesityloxyd*** $C_7H_{12}O = (CH_3)_2C:C(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben wenig 3-Methyl-hexen-(3)-on-(5) beim Behandeln von 2-Chlor-2.3-dimethyl-pentanon-(4) (S. 703) (dargestellt aus käuflichem Fuselölamylen) mit alkoholischem Kali (KONDAKOW, Ж. 26, 8; *B.* 27 Ref., 309). Entsteht neben tert.-Amylacetat und dem Acetat $C_9H_{16}O_3$ des 2.3-Dimethyl-pentanol-(2)-ons-(4) beim Stehen von Trimethyläthylen mit Essigsäureanhydrid (+ $ZnCl_2$) (KONDAKOW, Ж. 26, 230). Aus dem Acetat des 2.3-Dimethyl-pentanol-(2)-ons-(4) durch Kalilauge (K.). — Öl. Kp: 143—147°. — Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Aceton und Methyläthylketon.

11. ***2.4-Dimethyl-penten-(1)-on-(3), Isopropyl-isopropenyl-keton*** $C_7H_{12}O = CH_2:C(CH_3)\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von β-Acetoxy-diisopropylketon $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$ mit wäßr. Kalilauge während 1 Stunde auf dem Wasserbade neben etwas β-Oxy-diisopropylketon (BLAISE, HERMAN, *C. r.* 146, 700; *A. ch.* [8] 17, 396). Aus α-Oxy-diisopropylketon $(CH_3)_2C(OH)\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$ durch Erhitzen mit 50%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbade (B., H., *C. r.* 146, 702; *A. ch.* [8] 20, 177). Aus Äthyl-[oxy-tert.-butyl]-keton $HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot C_2H_5$ durch 10%ige wäßr. Kalilauge in der Siedehitze (unter Umlagerung), neben einem Polymeren und anderen Produkten (B., H., *C. r.* 146, 480, 700; *A. ch.* [8] 17, 381). — Campherartig, etwas stechend riechende Flüssigkeit. Kp_{60}: 55—56° (B., H., *C. r.* 146, 480; *A. ch.* [8] 17, 386). — Addiert in der Kälte HBr unter Bildung von β-Bromdiisopropylketon (B., H., *C. r.* 146, 480; *A. ch.* [8] 17, 388).

Dimeres Isopropyl-isopropenyl-keton $C_{14}H_{24}O_2 = (C_7H_{12}O)_2$. *B.* Bei der Destillation des Isopropyl-isopropenyl-ketons unter gewöhnlichem Druck; findet sich daher neben dem Monomeren (und anderen Produkten) unter den Destillationsprodukten des aus Äthyl-[oxy-tert.-butyl]-keton durch 10%ige wäßr. siedende Kalilauge entstehenden Reaktionsgemisches (BLAISE, HERMAN, *C. r.* 146, 481; *A. ch.* [8] 17, 381, 383). — Kp_9: 101—103°.

12. ***4-Methyl-2-methylal-penten-(1), α-Isobutyl-acrolein*** $C_7H_{12}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(:CH_2)\cdot CHO$. *B.* Durch Erhitzen von Isobutylglycerindiäthyläther $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_2\cdot O\cdot C_2H_5)_2$ mit wasserfreier Oxalsäure (SOMMELET, *A. ch.* [8] 9, 565; *Bl.* [4] 1, 413). — Etwas gelbliche Flüssigkeit von kräftigem Geruch. Kp: 133°. — Liefert bei der Oxydation mit Ag_2O in Gegenwart von Kalkmilch α-Isobutyl-acrylsäure. Addiert in Chloroformlösung Brom. Bildet eine in Blättchen krystallisierende, in Wasser unter Zers. lösliche Disulfitverbindung.

13. ***2.4-Dimethyl-penten-(2)-al-(1), α-Methyl-β-isopropyl-acrolein, α-Isobutyliden-propionaldehyd*** $C_7H_{12}O = (CH_3)_2CH\cdot CH:C(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-pentanol-(3)-al-(1) durch Erhitzen (M. KOHN, *M.* 22, 26). Aus Isobutyraldehyd und Propionaldehyd durch alkoh. Kalilauge oder wäßr. 3%ige Natronlauge (K., *M.* 22, 36). — Öl. Kp: 146—148°. — Wird an der Luft zu α-Isobutyliden-propionsäure oxydiert.

Oxim $C_7H_{13}ON = (CH_3)_2CH\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH:N\cdot OH$. Öl. Kp_{17}: 100° (M. KOHN, *M.* 22, 43).

14. ***Aldehyd*** $C_7H_{12}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CHO$ oder $(CH_3)_2CH\cdot C(CHO):CH\cdot CH_3$ oder Gemisch beider. Zur Konstitution vgl. EHRENFREUND, *M.* 26, 1009. — *B.* Man erhitzt das Aldol $C_7H_{14}O_2$, das aus Isovaleraldehyd und Acetaldehyd in Gegenwart von gesättigter Pottaschelösung entsteht, längere Zeit zum Sieden (WOGRINZ, *M.* 22, 9), zweckmäßig in Gegenwart von festem Natriumacetat (EHRENFREUND, *M.* 26, 1006). — Kp: 149—150° (W.), 148—152° (E.). Unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Isovaleriansäure, Oxalsäure und spurenweise Essigsäure (E.). Wird durch Eisenfeilspäne und Essigsäure zu einem Alkohol $C_7H_{16}O$ reduziert (E.).

8. Oxo-Verbindungen $C_8H_{14}O$.

1. ***2-Methylal-hepten-(1), α-Oxo-β-methylen-heptan, α-n-Amyl-acrolein*** $C_8H_{14}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CHO):CH_2$. *B.* Durch Erhitzen von Amylglycerindiäthyläther $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_2\cdot O\cdot C_2H_5)_2$ mit wasserfreier Ameisensäure am Rückflußkühler (SOMMELET, *A. ch.* [8] 9, 568; *Bl.* [4] 1, 414). — Kp_{13}: 59°. Kp: 165° (Zers.). — Bildet eine in Blättchen krystallisierende, in Gegenwart von Wasser oder anderen Lösungsmitteln teilweise dissoziierende Disulfitverbindung $C_8H_{14}O + NaHSO_3$.

2. ***2-Methyl-hepten-(2)-on-(6), natürlich vorkommendes Methylheptenon*** $C_8H_{14}O = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl.: TIEMANN, KRÜGER, *B.* 28, 2126; HARRIES, *B.* 35, 1179, 1181; *A.* 330, 218 Anm. — *V.* Im Lemongrasöl (BARBIER.

BOUVEAULT, *C. r.* 118, 983; vgl. TIEMANN, SEMMLER, *B.* 28, 2126 Anm., BERTRAM, TIEMANN, *B.* 32, 834). Im Palmarosaöl (SCHIMMEL & Co., *C.* 1905 I, 1470). Im Linaloeöl (BARBIER, BOUVEAULT, *C. r.* 121, 168). Im ätherischen Öl der Linaloesamen (ROURE-BERTRAND FILS, *C.* 1909 I, 921). Im Citronenöl (SCHIMMEL & Co., *C.* 1902 II, 1207). — *B.* Durch Oxydation des entsprechenden Methylheptenols mit Chromsäuregemisch (TIEMANN, SEMMLER, *B.* 26, 2722). Aus 2.4-Dibrom-2-methylbutan entsteht durch Einw. von Natriumacetylaceton das Diketon $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$, welches durch Natronlauge in Essigsäure und Methylheptenon gespalten wird (BARBIER, BOUVEAULT, *C. r.* 122, 1423). Methylheptenon entsteht beim Erhitzen von Dimethylallyl-acetessigester $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ mit Barythydrat oder alkoh. Kalilauge (IPATJEW, *B.* 34, 595; SSOLONINA, *C.* 1905 I, 145). Aus Acetopropyljodid $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2I$ entsteht durch Einw. auf Aceton in Gegenwart von Zink das 2-Methyl-heptanol-(2)-on-(6) $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, daraus durch Wasserabspaltung das Oxyd

$(CH_3)_2C$——CH_2——CH_2
O—$C(CH_3)$ = CH

, welches durch Anlagerung und Wiederabspaltung von HI in Methylheptenon übergeht (VERLEY, *Bl.* [3] 17, 191). Bei der Oxydation von Citral und von Geraniol mit Chromsäuregemisch (TIEMANN, SEMMLER, *B.* 26, 2718). Entsteht neben Acetaldehyd bei 12-stündigem Kochen von Citral mit Pottasche-Lösung (VERLEY, *Bl.* [3] 17, 175). Beim Kochen von Geraniumsäurenitril mit alkoholischem Kali (T., S., *B.* 26, 2720). Bei der Destillation des Lactons

┌———O———┐
$(CH_3)_2C\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot CH_3$
CO————O

unter gewöhnlichem Druck (RUPE, LOTZ, *B.* 39, 4061). Bei langsamer Destillation von Cineolsäureanhydrid (WALLACH, *A.* 258, 324). — *Darst.* 500 g Citral werden mit einer Lösung von 500 g K_2CO_3 in 5 Litern Wasser 12 Stunden zum Sieden erhitzt; man destilliert mit Wasserdampf und fraktioniert im Vakuum (V., *Bl.* [3] 17, 176).

Nach Amylacetat riechende Flüssigkeit. Kp: 173—174°; D^{20}: 0,8530; n_D^{20}: 1,44003 (WALLACH, *A.* 258, 324). Kp: 173—174°; D^{20}: 0,8602; n_D^{20}: 1,4445 (TIEMANN, SEMMLER, *B.* 26, 2721). Kp_{36}: 84°; Kp: 168°; D^{14}: 0,910; n_D^{21}: 1,437 (VERLEY, *Bl.* [3] 17, 176). Kp_8: 51°; Kp_{750}: 173°; D^{22}: 0,8489; n_α^{22}: 1,43635; Dispersion: EIJKMAN, *C.* 1907 II, 1210. — Methylheptenon wird von Ozon bei Gegenwart von Wasser zu Aceton und Lävulinaldehyd oxydiert (HARRIES, *B.* 36, 1934; H., LANGHELD, *A.* 343, 349). Bei der Oxydation mit 2%iger wäßr. $KMnO_4$-Lösung entsteht zunächst 2-Methyl-heptandiol-(2.3)-on-(6) $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$; die weitere Oxydation mittels Chromsäure führt zu 2-Methyl-heptanol-(2)-dion-(3.6) $(CH_3)_2C(OH)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ und schließlich zu Aceton und Lävulinsäure (TIEMANN, SEMMLER, *B.* 28, 2128; HARRIES, *B.* 35, 1181). Methylheptenon läßt sich durch Reduktion mit Wasserstoff bei 180—190° in Gegenwart von bei 245—250° bereitetem reduziertem Nickel in 2-Methyl-heptanon-(6) überführen (DARZENS, *C. r.* 140, 153). Wird von Natrium in alkoh. Lösung zu 2-Methyl-hepten-(2)-ol-(6) reduziert (WALLACH, *A.* 275, 171). Behandelt man 1 Mol.-Gew. Methylheptenon mit einer gekühlten Lösung von 3 Mol.-Gew. Brom in 2 Mol.-Gew. Natronlauge, so entsteht ein Tribrom-methylhexanolon $C_8H_{13}O_2Br_3$ (TIEMANN, SEMMLER, *B.* 26, 2723). Methylheptenon verbindet sich mit 1 Mol.-Gew. HCl zu 2-Chlor-2-methylheptanon-(6); analog verläuft die Reaktion mit HBr (VERLEY, *Bl.* [3] 17, 178). Beim Schütteln von Methylheptenon mit Schwefelsäure von 40—50% und nachfolgender Neutralisation mit Natron werden erhalten: 2-Methyl-heptanol-(2)-on-(6), wenig 2-Methyl-heptanol-(3)-on-(6) und das Oxyd

$(CH_3)_2C$— —CH_2 —CH_2
O—$C(CH_3)$ = CH

(VERLEY, *Bl.* [3] 17, 182). Behandelt man Methylheptenon mit wasserentziehenden Mitteln wie konz. Schwefelsäure, Zinkchlorid, Phosphorsäureanhydrid, so entstehen m-Xylol, 1.3-Dimethyl-cyclohexadien und 1.3-Dimethyl-cyclohexen (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* 95, 936; vgl. WALLACH, *A.* 258, 326). — Methylheptenon geht bei Behandlung mit Äthylmercaptan und darauffolgender Oxydation in die Verbindung $(CH_3)_2C(SO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(SO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_3$ über (POSNER, *B.* 37, 508). Läßt sich durch Behandlung mit Jodessigester oder Bromessigester in Gegenwart von Zink in Oxydihydrogeraniumsäureester überführen (BARBIER, BOUVEAULT, *C. r.* 122, 393; TIEMANN, *B.* 31, 826). Gibt mit Magnesiummethyljodid 2.6-Dimethyl-hepten-(2)-ol-(6) (HARRIES, WEIL, *B.* 37, 845); analog verläuft die Reaktion mit Magnesiumäthyljodid (ENKLAAR, *R.* 27, 415). Gibt mit Phenylhydrazin ein Hydrazon, das mit Säuren leicht das Methylheptenon regeneriert, aber beim Erhitzen im Vakuum gegen 130° unter heftiger Reaktion sich in Methyl-isopropyl-phenyl-tetrahydropyridazin

$(CH_3)_2CH\cdot CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{N(C_6H_5)\cdot N}>C\cdot CH_3$ umlagert (VERLEY, *Bl.* [3] 17, 176).

Methylheptenon färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan purpurrot; es gibt in Gegenwart von Salzsäure mit Aldehyden Farbreaktionen, z. B. mit Furfurol oder

Anisaldehyd eine rote, mit Salicylaldehyd eine braunrote Färbung (E. und H. ERDMANN, *B.* **32**, 1218 Anm.). — Trennung von Citral und Citronellal: TIEMANN, *B.* **32**, 823.

Oxim, 2-Methyl-hepten-(2)-oxim-(6) $C_8H_{15}ON = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. Kp_{25}: 116° (TIEMANN, KRÜGER, *B.* **28**, 2124). Kp_{25}: 120°; D^{14}: 0,919; n_D^{20}: 1,475 (VERLEY, *Bl.* [3] 17, 177). — Gibt mit Eisessig ein Acetylderivat (Kp_{30}: 140°) (VERLEY). Reduktion und Einwirkung von P_2O_5: WALLACH, *A.* **309**, 25. Schüttelt man Methylheptenonoxim mit wäßr. Mercuriacetat-Lösung und fügt dann sofort KI hinzu, so entstehen zwei isomere Verbindungen

$C_8H_{14}ONI_2Hg_2$ = $(CH_3)_2C$—$CH(HgI)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot CH_3$ / O——————N(I)(HgI) (Syst. No. 4394); macht man vor dem Zusatz von KI mit $KHCO_3$ alkalisch, so entstehen zwei isomere Verbindungen

$(C_8H_{14}ONIHg)_2\cdot HgI_2$ = [$(CH_3)_2C$—$CH(HgI)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot CH_3$ / O——————N(I)—]$_2$Hg (Syst. No. 4394) (SAND, SINGER, *A.* **329**, 182).

3-Brom-2-methyl-hepten-(2)-on-(6) $C_8H_{13}OBr = (CH_3)_2C:CBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Bromieren von Methylheptenonoxim in methylalkoh. Lösung und Behandlung des Reaktionsproduktes mit NaOH (WALLACH, BLEMBEL, *A.* **319**, 90). — Farblose Flüssigkeit. Kp_9: 96°. D^{20}: 1,2715. n_D: 1,4913. — Zersetzt sich nach wenigen Tagen unter Braunfärbung. Das Bromatom ist nicht reaktionsfähig. Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol gewöhnliches Methylheptenol, bei der Oxydation mit $KMnO_4$ und CrO_3 Lävulinsäure, bei der Oxydation mit Natriumhypobromit 3-Brom-2-methyl-hexen-(2)-säure-(6). Beim Kochen mit Semicarbazidsulfat und H_2SO_4 oder mit Hydrazinsulfat und H_2SO_4 entstehen 4-Amino-1.3-dimethylbenzol und zwei Basen von der Zusammensetzung $C_8H_{14}N_2$.

Niedriger siedende Base $C_8H_{14}N_2$. *B.* Beim Kochen von 3-Brom-2-methyl-hepten-(2)-on-(6) mit Semicarbazidsulfat oder Hydrazinsulfat und H_2SO_4, neben anderen Produkten (WALLACH, BLEMBEL, *A.* **319**, 96). — Kp_{12}: 95—110°.

Höher siedende Base $C_8H_{14}N_2$. *B.* Beim Kochen von 3-Brom-2-methyl-hepten-(2)-on-(6) mit Semicarbazidsulfat oder Hydrazinsulfat und H_2SO_4, neben anderen Produkten (WALLACH, BLEMBEL, *A.* **319**, 96). — Kp_{15}: 175°.

Oxim des 3-Brom-2-methyl-hepten-(2)-ons-(6) $C_8H_{14}ONBr = (CH_3)_2C:CBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. F: 58°. Kp_9: 140°. Leicht löslich in Alkohol und Äther (WALLACH, BLEMBEL, *A.* **319**, 93). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 6-Amino-2-methyl-hepten-(2) (W., *A.* **309**, 26).

3. ***2-Methyl-hepten-(3)-on-(6), β-Isomethylheptenon*** $C_8H_{14}O = (CH_3)_2CH\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man leitet Wasserdampf in ein Gemenge aus 10 Litern Kalkmilch (enthaltend 50 g CaO) und 100 g mit Wasser angeriebenem Kupfersalz des 2-Methyl-5-äthanoyl-hepten-(3)-ons-(6) (TIEMANN, KRÜGER, *B.* **28**, 2122). — Kp: 163°. D^{20}: 0,8345. n_D: 1,4315.

Oxim, 2-Methyl-hepten-(3)-oxim-(6) $C_8H_{15}ON = (CH_3)_2CH\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. Kp_{25}: 122°; Kp_{15}: 108—110° (TIEMANN, KRÜGER, *B.* **28**, 2124).

4. ***2-Methyl-hepten-(4)-on-(6), α-Isomethylheptenon, Isoamylidenaceton*** $C_8H_{14}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* 1 kg Isovaleraldehyd, 1 kg Aceton, 1 kg 10%ige Natronlauge und 3 kg Wasser werden 12 Stunden geschüttelt; alsdann wird die obere Schicht der fraktionierten Destillation unterworfen (LÉSER, *Bl.* [3] 17, 108; vgl. BARBIER, BOUVEAULT, *C. r.* **118**, 199; TIEMANN, TIGGES, *B.* **33**, 561). Man versetzt ein Gemisch äquimolekularer Mengen von Isovaleraldehyd und Aceton mit dem doppelten Volum eiskalter 1%iger Natronlauge, schüttelt nach mehrstündigem Stehen 12—24 Stunden unter Kühlung, nimmt mit Äther auf, trocknet über Natriumsulfat und destilliert (RUPE, HINTERLACH, *B.* **40**, 4766). — Nach Amylacetat riechende Flüssigkeit. Kp_{760}: 180°; D^0: 0,8580; $n_D^{17,8}$: 1,4425 (B., B.). Kp: 178—180° (korr.); Kp_{10}: 65°; D^{17}: 0,8443; n_D: 1,44275 (T., T.). — Durch Oxydation entsteht Isovaleriansäure (B., B.). Geht durch Hydrierung bei 180—190° in Gegenwart von bei 245—250° bereitetem reduziertem Nickel in 2-Methyl-heptanon-(6) über (DARZENS, *C. r.* **140**, 153). Vereinigt sich mit 2 Mol. Semicarbazid zum Semicarbazid-semicarbazon $C_{10}H_{22}O_2N_6$ (Syst. No. 389) (T., T., *B.* **33**, 562; R., H., *B.* **40**, 4767; vgl. R., KESSLER, *B.* **42**, 4510).

5. ***2-Methyl-hepten-(5)-on-(3) (?)*** $C_8H_{14}O = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_3$ (?). *B.* Aus der Base $C_8H_{15}N$, welche aus 6-Amino-2-methylhepten-(2) durch Einw. von Brom und nachfolgendes Eindampfen der wäßr. Lösung entsteht (s. Syst. No. 3047), durch salpetrige Säure (WALLACH, H. MEYER, MITTELSTENSCHEID, *A.* **319**, 106, 112; vgl. W., *B.* **38**, 2804). — Kp: 161—162°. D^{20}: 0,842. n_D^{20}: 1,43096. — Wird durch $KMnO_4$ und CrO_3 zu Oxalsäure und Isobuttersäure oxydiert.

Oxim $C_8H_{15}ON = (CH_3)_2CH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_3$ (?). Dicke Flüssigkeit. Kp_{12}: 99° (W., H. Mey., Mi., *A.* **319**, 113).

6. *3-Methyl-hepten-(3)-on-(5)* $C_8H_{14}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (vgl. unten No. 9). *B.* Aus β-Äthoxycrotonsäureester und 3 Mol.-Gew. $C_2H_5 \cdot MgI$ in Äther (Blaise, Maire, *C. r.* **145**, 75; *A. ch.* [8] **15**, 566). — Flüssigkeit von angenehmem, etwas stechendem Geruch. Kp: 164°.

Als 3-Methyl-hepten-(3)-on-(5) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ ist vielleicht auch eine Verbindung $C_8H_{14}O$ aufzufassen, welche aus 5-Methyl-3.5-diäthyl-pyrazolin beim Stehen an der Luft entsteht (Curtius, Zinkeisen, *J. pr.* [2] **58**, 321). — Pfefferminzähnlich riechendes Öl vom Siedepunkt 157—158°. Schwer löslich in Wasser. Flüchtig mit Wasserdämpfen.

7. *3-Methylal-hepten-(3), α-Äthyl-β-propyl-acrolein* $C_8H_{14}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:C(C_2H_5) \cdot CHO$. *B.* Beim Schütteln von 35 g n-Butyraldehyd mit 600 g Wasser und 35 g Natronlauge (von 10%) (Raupenstrauch, *M.* **8**, 112). Aus n-Butyraldehyd durch Erhitzen mit 16%iger Schwefelsäure auf 120° oder mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 90° (Gorhan, *M.* **26**, 74). Bei Einw. von 8%iger Schwefelsäure auf Butandiol-(1.3) bei 190°, neben Butyraldehyd und Methyläthylketon (Bauer, *M.* **25**, 7; Kadiera, *M.* **25**, 332). — Flüssig. $Kp_{741,4}$: 172,4—173,4° (korr.) (R.); Kp_{750}: 173—174°; Kp_{14}: 65—66° (G.); Kp_{750}: 175—180° (geringe Zersetzung); Kp_{20}: 98—105° (B.). Fast unlöslich in Wasser und in Disulfit-Lösung. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen Propionsäure und Buttersäure (K.). Liefert bei der Reduktion mit Essigsäure und Eisenfeile den Aldehyd $C_8H_{16}O$ und die Alkohole $C_8H_{16}O$ und $C_8H_{18}O$ (R.). Nimmt 2 At. Brom auf (R.). Liefert ein Oxim vom Kochpunkt 180° (B.).

8. *3-Äthyl-hexen-(2)-on-(4)* $C_8H_{14}O = CH_3 \cdot CH:C(C_2H_5) \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Verseifen von 3-Äthyl-hexanol-(2)-on-(4)-acetat mittels kalter 20%iger wäßr. Kalilauge (Blaise, Maire, *C. r.* **145**, 73; *A. ch.* [8] **15**, 570). Durch Abspaltung von Wasser aus 3-Äthyl-hexanol-(3)-on-(4) (Blaise, Maire, *C. r.* **145**, 74; *A. ch.* [8] **15**, 565). — Bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem, etwas stechendem Geruch. Kp: 167°.

9. Dem Mesityloxyd analoges *Keton* $C_8H_{14}O = (CH_3)(C_2H_5)C:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ oder $(CH_3)(C_2H_5)C:C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ oder Gemisch beider (vgl. oben Nr. 6). *B.* Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Propionylchlorid auf 1 Mol.-Gew. Zinkdimethyl in der Kälte, neben Methyläthylketon (Pawlow, *A.* **188**, 138). Bei der Einw. von Natrium auf ein Gemisch aus Methyläthylketon und Benzol (Schramm, *B.* **16**, 1581). Aus Methyläthylketon mit Hilfe von Calciumcarbid (Bodroux, Taboury, *Bl.* [4] **3**, 831). Aus je 100 g Methyläthylketon und Acetylchlorid in Gegenwart von 40 g $ZnCl_2$; man destilliert das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf und behandelt das Destillat mit alkoh. Kalilauge (Descudé, *A. ch.* [7] **29**, 494). Man erhält das durch Einw. von alkoh. Ammoniak auf Methyläthylketon in geringer Menge entstehende Aminoketon $C_8H_{17}ON$ längere Zeit im Sieden (W. Traube, *B.* **42**, 3299). — Pfefferminzartig riechende Flüssigkeit. Kp: 167—168°; D^0: 0,8770; D^{18}: 0,8620 (Pawlow). Kp_{729}: 163—165°; D^{11}_4: 0,8547 (Schramm). Kp_{760}: 164—166°; Kp_{30}: 66—68°; D^{25}: 0,853 (Bodr., Tab., *Bl.* [4] **3**, 832). Kp: 166°; D^{15}: 0,870 (Descudé); Kp: 163—164° (Traube). Leicht löslich in Alkohol, Äther, unlöslich in Wasser. n_D^{18}: 1,4497 (Bodr., Tab., *Bl.* [4] **5**, 950). — Geht durch Hydrierung bei 180° nach Sabatier und Senderens in ein Keton $C_8H_{16}O$ über (Bodr., Tab., *C. r.* **149**, 422). Verbindet sich direkt mit Brom (Schr.) und mit Jodwasserstoff (Pawl.). Bildet bei längerem Stehen mit alkoh. Ammoniak teilweise das Aminoketon $C_8H_{17}ON$ zurück (Traube). Liefert mit Semicarbazid eine bei 114—115° schmelzende Verbindung (Bodr., Tab., *C. r.* **149**, 422).

10. *2.2.4-Trimethyl-penten-(4)-on-(3), tert.-Butyl-isopropenyl-keton* $C_8H_{14}O = (CH_3)_3C \cdot CO \cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Durch Destillieren von $(CH_3)_3C \cdot C(OH) \cdot C(CH_3)_2$ (mit O-Brücke) mit der doppelten Menge entwässerter Oxalsäure (Prileshajew, *C.* **1904 II**, 1025). — Kp: 137—139°. — Entfärbt Permanganat und addiert leicht 2 Atome Brom. Bei der Oxydation mit Permanganat erhält man Trimethylessigsäure, Essigsäure, Ameisensäure.

11. *Verbindungen* $C_8H_{14}O$ (?) aus Isobutyraldehyd s. bei Isobutyraldehyd, S. 673.

9. Oxo-Verbindungen $C_9H_{16}O$.

1. *2-Methylal-octen-(1), α-n-Hexyl-acrolein* $C_9H_{16}O = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C(CHO):CH_2$. *B.* Durch Erhitzen von n-Hexyl-glycerindiäthyläther $CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C(OH)(CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5)_2$ mit wasserfreier Ameisensäure am Rückflußkühler (Sommelet, *A. ch.* [8] **9**, 569; *Bl.* [4] **1**, 415).

— Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{15}: 78°. — Verbindung mit Natriumdisulfit $C_9H_{16}O + NaHSO_3$. Blättchen.

2. *2-Methyl-3-methylen-heptanon-(6), Tanacetketon, Thujaketon* $C_9H_{16}O = (CH_3)_2CH \cdot C(:CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. Tiemann, Semmler, *B.* 30, 439. — *B.* Bei der Destillation von α- oder β-Thujaketonsäure $C_{10}H_{16}O_3$ (Wallach, *A.* 272, 116; 275, 166). — Flüssig. Kp: 184—186°; D^{20}: 0,854; n_D: 1,44104 (W., *A.* 272, 117). — Beim Erhitzen mit Chlorzink entsteht ein Hydropseudocumol C_9H_{14} oder C_9H_{16} (Kp: 160°; D^{19}: 0,844; n_D^{19}: 1,47194) (Wallach, *A.* 272, 118; 275, 166; 309, 22; vgl. Wallach, Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 117, 512). Gibt bei vorsichtiger Oxydation mit $KMnO_4$ wenig ω-Dimethyllävulinsäuremethylketon, dagegen reichlich 2-Methyl-3-methylol-heptanol-(3)-on-(6) (Syst. No. 119) (Tiemann, Semmler, *B.* 30, 439).

Oxim $C_9H_{17}ON = (CH_3)_2CH \cdot C(:CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. Kp_{15}: 118—120°. — Gibt durch Reduktion eine Base $C_9H_{17} \cdot NH_2$ (Syst. No. 338). Beim Erhitzen mit P_2O_5 entsteht eine Base $C_9H_{15}N$ (s. u.) (Wallach, *A.* 309, 23).

Base $C_9H_{15}N$. *B.* Beim Erhitzen von Thujaketonoxim mit P_2O_5 (Wallach, *A.* 309, 24). — Kp: 180—183°. D^{22}: 0,892. — $(C_9H_{15}N + HCl)_2 + PtCl_4$. F: 179° (Zersetzung). — Pikrat $C_9H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Zersetzt sich oberhalb 170°.

3. *2.4-Dimethyl-hepten-(2)-on-(6)* $C_9H_{16}O = (CH_3)_2C:CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Verseifen des Esters $(CH_3)_2C:CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ mit Barythydrat neben geringen Mengen der Säure $(CH_3)_2C:CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Ssolonina, *C.* 1905 I, 145). — Kp: 178—189°.

4. *2-Methyl-3-äthyl-hexen-(2)-on-(4)* $C_9H_{16}O = (CH_3)_2C:C(C_2H_5) \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Äthyl-β.β-dimethyl-acrylsäurechlorid und $C_2H_5 \cdot ZnI$ (Blaise, Maire, *C. r.* 145, 74; *A. ch.* [8] 15, 573). — Bewegliche Flüssigkeit von schwach stechendem Geruch. Kp: 164°.

10. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_{18}O$.

1. *Decen-(3)-on-(2), Önanthylidenaceton* $C_{10}H_{18}O = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man versetzt Önanthol und Aceton mit eiskalter 1%iger Natronlauge, schüttelt nach mehrstündigem Stehen 12—24 Stunden unter Kühlung, nimmt mit Äther auf, trocknet über Natriumsulfat und destilliert (Rupe, Hinterlach, *B.* 40, 4767). — Nadeln. F: 16° bis 17°. Kp_{12}: 125—126°. — Bildet mit 2 Mol. Semicarbazid ein Semicarbazidsemicarbazon $C_{12}H_{26}O_2N_6$ (s. Syst. No. 389).

2. *2-Methyl-nonen-(2)-on-(6)* $C_{10}H_{18}O = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Äthyljodid auf Natrium-Acetylmethylheptenon in alkoholischer Lösung und Zersetzung des dabei entstehenden Diketons (Kp_{15}: 133—135°) mit 10%iger wäßr. Kalilauge (Léser, *C. r.* 127, 764). Beim Behandeln des Nitrils $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CN$ mit alkoholischer Kalilauge (Léser, *C. r.* 128, 372). — Kp_{760}: 203—205°.

3. *3-Äthyl-octen-(3)-on-(7)* $C_{10}H_{18}O = (C_2H_5)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des Esters $(C_2H_5)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$ mit Barythydrat auf dem Wasserbade (Ssolonina, *C.* 1905 I, 342). — Kp: 198—203°. D_0^0: 0,8755; D_0^{20}: 0,8603. $n^{19,4}$: 1,44136.

4. *2.6-Dimethyl-octen-(1)-al-(8)* $C_{10}H_{18}O = CH_2:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHO$ und *2.6-Dimethyl-octen-(2)-al-(8)* $C_{10}H_{18}O = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHO$.

a) *d-Citronellal* $C_{10}H_{18}O$. Citronellal ist als ein Gemisch von $CH_2:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHO$ und $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHO$ aufzufassen (vgl. Harries, Himmelmann, *B.* 41, 2191). — *V.* Im Citronellaöl (von Andropogon Nardus L., Ceylon, Singapore) (Dodge, *Am.* 11, 460; 12, 553; vgl. Wright, *J.* 1875, 852; Gladstone, *J.* 1872, 815). Findet sich mitunter im Lemongrasöl (in sehr geringer Menge) (Tiemann, *B.* 32, 820, 834). Im Citronenöl (Döbner, *B.* 27, 2027; Schimmel & Co., *C.* 1902 II, 1207). Im Öl von Eucalyptus maculata var. citriodora (Kremers, *Am.* 14, 204). Im Melissenöl (Semmler, *B.* 24, 208). Ein Citronellal, über das polarimetrische Angaben nicht vorliegen, findet sich im äther. Öl der Rinde von Tetranthera polyantha var. citrata Nees (Roure-Bertrand Fils, *C.* 1908 I, 465; Charabot, Laloue, *C. r.* 146, 349). — *B.* d-Citronellal entsteht durch Oxydation von d-Citronellol mit Chromsäuremischung (Tiemann, R. Schmidt, *B.* 30, 34). Durch Destillation eines Gemenges von citronellsaurem Calcium mit Calcium-

formiat (T., *B.* 31, 2902). — *Isolierung* von Citronellal aus ätherischen Ölen: Man schüttelt die Lösung von (1 Vol.) Citronellaöl in (1 Vol.) Äther mit $NaHSO_3$-Lösung, kühlt sofort ab, wäscht die nach einigen Stunden abgepreßten Krystalle mit Äther und zerlegt die mit Wasser angeriebene und mit Äther überschichtete Doppelverbindung durch allmähliches Zusetzen von überschüssiger, verd. Natronlauge (T., SCHM., *B.* 29, 904; T., *B.* 31, 3306). Man zerlegt das aus dem Öle von Eucalyptus maculata var. citriodora mit 1.5-naphthylaminsulfonsaurem Barium gewonnene Kondensationsprodukt durch Destillation mit Wasserdampf (v. HEYDEN NACHF., D. R. P. 124229; *C.* 1901 II, 903). — Trennung des Citronellals von Citral und Methylheptenon: T., *B.* 32, 812.

Melissenartig riechendes Öl. Kp_{14}: 89—91°; Kp: 203—204° (unkorr.); $D^{17,5}$: 0,8554; n_D: 1,4461 (T., *B.* 32, 818). $[\alpha]_D$: +12,5° (T., SCHM., *B.* 29, 905); $[\alpha]_D^{15}$: +13,09° (KLAGES, SAUTTER, *B.* 39, 1938). — Verwandelt sich beim Stehen allmählich in Isopulegol $C_{10}H_{18}O$ (Syst. No. 507) (LABBÉ, *Bl.* [3] 21, 1023). Mit Benzoylhydroperoxyd bildet sich Citronellaloxyd $C_{10}H_{18}O_2$ (Syst. No. 2459) (PRILESHAJEW, *B.* 42, 4814). Durch Einw. von Ozon entstehen sirupöse Ozonide, welche bei der Zers. durch siedendes Wasser Aceton und β-Methyladipinsäure liefern (HA., HI., *B.* 41, 2189). Silberoxyd in Ammoniak erzeugt Citronellasäure $C_{10}H_{18}O_2$ (SEMMLER, *B.* 24, 208). Beim Behandeln mit $KMnO_4$-Lösung, und dann mit $CrO_3 + H_2SO_4$ entstehen β-Methyladipinsäure und Aceton (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* 29, 908; vgl. SEMMLER, *B.* 26, 2257). Wird von Natriumamalgam in essigsaurer Lösung zu Citronellol reduziert (DODGE, *Am.* 11, 463). Nimmt 1 Mol.-Gew. Brom auf; beim Erhitzen des Bromids entsteht Cymol (WRIGHT, *J.* 1875, 853). Läßt sich durch PILOTYsche Säure (Benzolsulfhydroxamsäure $C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot OH$) in Citronellhydroxamsäure $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ überführen (VELARDI, *G.* 34 II, 71). Citronellal reagiert äußerst heftig mit freier schwefliger Säure, wahrscheinlich unter Entstehung cyclischer Verbindungen (TIEMANN, *B.* 31, 3305). Schüttelt man Citronellal mit einer Natriumdisulfitlösung, welche durch Hindurchsaugen von Luft von freier schwefliger Säure befreit worden ist, so entsteht die Verbindung $C_9H_{17}\cdot CH(OH)\cdot SO_3Na$; erwärmt man Citronellal mit einer genügenden Menge Natriumdisulfit bei Gegenwart von etwas Natriumsulfit, so entsteht die Verbindung $(CH_3)_2C(SO_3Na)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot SO_3Na$ (TIEMANN, *B.* 31, 3306). Citronellal gibt beim Schütteln mit 5%iger Schwefelsäure Isopulegol $C_{10}H_{18}O$ (Syst. No. 507), ein Glykol $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3\cdot CH<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH(OH)\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot C(OH)(CH_3)_2$ (Syst. No. 549) und ein Kondensationsprodukt $C_{20}H_{34}O$ (s. u.) (BARBIER, LÉSER, *C. r.* 124, 1308). Beim Erhitzen des Einwirkungsproduktes von PCl_5 auf Citronellal entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ vom Siedepunkt 168—173° (WRIGHT, *J.* 1875, 852). Citronellal wird von P_2O_5 in ein Terpen umgewandelt; daneben entsteht die Säure $C_{10}H_{19}O_4P$ (s. S. 747) (DODGE, *Am.* 11, 464; 12, 555). Beim 1-stündigen Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht neben Citronellaldiacetat das Enol-citronellal-acetat $CH_2:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH:CH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (SEMMLER, *B.* 42, 2015). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 190° entsteht Isopulegolacetat (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* 29, 913). Citronellal liefert bei der Kondensation mit Malonsäure mittels Piperidins Citronellidenessigsäure; bei Anwendung von Pyridin als Kondensationsmittel entsteht ein Gemisch von Citronellidenessigsäure und der durch Umlagerung gebildeten isomeren Säure $C_6H_{11}\cdot CH(CH_3)\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$, welche nicht als solche isoliert, sondern nur durch Überführung in das Lacton $\begin{smallmatrix}C_6H_{11}\cdot CH(CH_3)\cdot CH—CH_2\cdot CH_2\\ O———CO\end{smallmatrix}$ charakterisiert wurde (RUPE, LOTZ, *B.* 36, 2798; KNOEVENAGEL, GRÜNHAGEN, vgl. R., PFEIFFER, SPLITTGERBER, *B.* 40, 2813). Citronellal läßt sich durch Methylmagnesiumjodid in den Alkohol $C_9H_{17}\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ überführen (RUPE, PFEIFFER, SPLITTGERBER, *B.* 40, 2815). Analog verläuft die Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid (KLAGES, SAUTTER, *B.* 39, 1938).

Citronellal findet Anwendung in der Fabrikation von Parfüms und zum Parfümieren von Seifen.

Zum Nachweis eignet sich das Semicarbazon (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* 30, 34), ferner die mit Benzolsulfonhydroxamsäure entstehende Citronellhydroxamsäure $C_9H_{17}\cdot C(OH):N\cdot OH$ (VELARDI, *G.* 34 II, 71; CIAMICIAN, SILBER, *B.* 40, 2422), sowie die mit β-Naphthylamin und Brenztraubensäure erhältliche Citronellal-naphthocinchoninsäure (DÖBNER, *Ar.* 232, 690).

Verbindung $C_{20}H_{34}O$. *B.* Bei Einw. von 5%iger Schwefelsäure auf Citronellal (BARBIER, LÉSER, *C. r.* 124, 1310). — Kp_{10}: 185°.

Citronellaldimethylacetal $C_{12}H_{24}O_2 = C_9H_{17}\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Citronellal und salzsaurem Formiminoäther bei 8-tägigem Stehen (HARRIES, *B.* 33, 857). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch. Kp_{12-13}: 110—112°. $D^{18,5}$: 0,885 (H.). α_D^{20}: +0,55° (l=100 mm) (H., SCHAUWECKER, *B.* 34, 2987). — Durch Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen Aceton, das Dimethylacetal der 3-Methyl-hexanal-(1)-säure-(6) und das Dimethylacetal des 2.6-Dimethyl-octandiol-(1.2)-als-(8) (H., SCH., *B.* 34, 1498, 2983; vgl. HARRIES, HIMMELMANN, *B.* 41, 2191).

Citronellalschweflige Säure $C_{10}H_{20}O_4S = C_9H_{17}\cdot CH(OH)\cdot SO_3H$. — Natriumsalz $NaC_{10}H_{19}O_4S$. *B.* Citronellal wird mit einer SO_2-freien Natriumdisulfitlösung unter Zusatz von Eis geschüttelt (TIEMANN, *B.* 31, 3306). Krystalle. Ziemlich löslich in Wasser (FLATAU, LABBÉ, *Bl.* [3] 19, 1012). Die Lösung scheidet beim Erhitzen einen Teil des Citronellals wieder ab. Wird durch Sodalösung oder Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ gespalten. Reagiert mit Phenylhydrazin und Semicarbazid unter Bildung der entsprechenden Citronellalderivate (T.). Geschwindigkeit der Umwandlung in die Verbindung $C_9H_{18}(SO_3Na)\cdot CH(OH)\cdot SO_3Na$ durch Anlagerung von Disulfit: KERP, WÖHLER, *C.* 1909 II, 708. — Bariumsalz $Ba(C_{10}H_{19}O_4S)_2$. *B.* Fällt bei Zusatz von $BaCl_2$ zur Lösung des Natriumsalzes aus (LABBÉ, *Bl.* [3] 19, 1012; 21, 1026). Weißes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol.

Hydrocitronellalsulfonsaures Natrium $C_9H_{18}(SO_3Na)\cdot CHO$ und Verbindung $C_9H_{18}(SO_3Na)\cdot CH(OH)\cdot SO_3Na$ s. Syst. No. 329.

Citronellalphosphorsäure $C_{10}H_{19}O_4P = C_9H_{17}\cdot CH{<}^{O}_{O}{>}PO\cdot OH$ (?). *B.* Man übergießt 5 g P_2O_5 mit 20 ccm Benzol und gibt 31 ccm (mit Wasser gesättigten) Äther hinzu. Sobald die Bildung von HPO_3 beendet ist, gießt man die Flüssigkeit ab, tröpfelt auf den Rückstand 20 g Citronellaöl und läßt einige Stunden bei 70° stehen; man übersättigt dann mit Soda, entfernt das überschüssige Öl, schüttelt die alkalische Lösung mit Äther aus und fällt sie dann durch HCl (DODGE, *Am.* 12, 555). — Tafeln (aus Alkohol). F: 203°. Schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in Alkohol. Rechtsdrehend. Wird beim Erwärmen mit Alkalien zerlegt.

Citronellaloxim $C_{10}H_{19}ON = C_9H_{17}\cdot CH:N\cdot OH$. Kp_{14}: 135—136°; D^{20}: 0,9055; n_D: 1,4763 (SEMMLER, *B.* 26, 2255). — Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht Citronellasäurenitril $C_{10}H_{17}N$ (Syst. No. 163) (S.). Beim Stehen mit 49%ig. Schwefelsäure bildet sich eine isomere Verbindung $C_{10}H_{19}ON$, wahrscheinlich 3-Oxamino-menthen-[8(9)] (MAHLA, *B.* 36, 484).

b) *l-Citronellal* $C_{10}H_{18}O = CH_2:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CHO$ oder $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CHO$ oder Gemisch beider. *V.* Im „Java lemon olie“ (SCHIMMEL & Co., *C.* 1903 I, 1086). — Kp: 205—206°. D^{15}: 0,8567. n_D^{20}: 1,44791. Optische Drehung: —3° im 100 mm-Rohr.

c) *Rhodinal* $C_{10}H_{18}O = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CHO$. (Es ist ungewiß, ob Rhodinal identisch oder strukturisomer mit l-Citronellal ist.) *B.* Wird im Gemisch mit Menthon durch Oxydation von Rhodinol mit Chromsäuregemisch erhalten (BARBIER, BOUVEAULT, *C. r.* 122, 737). — Verbindet sich nicht mit Disulfit. Aus dem Menthon-Rhodinal-Gemisch (Kp_{10}: 93—94°) wurde ein Oximgemisch erhalten, das bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid reines Menthonoxim liefert, indem das Rhodinaloxim zu Menthonoxim isomerisiert wird. Semicarbazid erzeugt ein Gemisch von Semicarbazonen des Rhodinals und Menthons, aus welchem sich das reine Rhodinalsemicarbazon isolieren läßt.

d) *Inaktives 2.6-Dimethyl-octen-(2)-al-(8)* $C_{10}H_{18}O = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Entsteht neben 2.6-Dimethyl-octen-(2)-ol-(8) und einem Dialdehyd $C_{20}H_{34}O_2$, wenn man Citral in schwachsaurer Lösung mit Wasserstoff (bei einer Atmosphäre Überdruck) und Palladium reduziert (SKITA, *B.* 42, 1634). — Flüssig. Kp_{15}: 106—108°.

e) *Menthocitronellal* $C_{10}H_{18}O = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CHO$ (?). *B.* Durch Oxydation von Menthocitronellol mit Chromsäure und Eisessig (WALLACH, *A.* 296, 131). — Kp_{14}: 86—88°; Kp: 200°. D^{20}: 0,8455. n_D^{20}: 1,43903. — Gibt eine krystallinische Disulfitverbindung und mit Brenztraubensäure und β-Naphthylamin eine in Nadeln krystallisierte Verbindung vom Schmelzpunkt 214—215°.

5. *2.6-Dimethyl-octen-(3)-al-(8)* $C_{10}H_{18}O = (CH_3)_2CH\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CHO$. Zur Konstitution vgl. CIAMICIAN, SILBER, *B.* 42, 1512, *R. A. L.* [5] 18 I, 319. — *B.* Aus Menthon in wäßr. alkoh. Lösung bei Belichtung, neben 2.6-Dimethyloctansäure-(8) (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 40, 2421; *R. A. L.* [5] 16 I, 838; *A. ch.* [8] 11, 435). — Kp: 195°. α_D^{18}: +9°40′ im Dezimeterrohr.

6. *Keton* $C_{10}H_{18}O = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)(CH_3)C:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ oder $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):C(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$ oder Gemisch beider. *B.* Aus Methylpropylketon und Acetylchlorid in Gegenwart von $ZnCl_2$, analog der Bildung des Mesityloxyds (DESCUDÉ, *A. ch.* [7] 29, 495). Man erhält das aus Methylpropylketon und alkoh. Ammoniak entstehende

Homologe des Diacetonamins $C_{10}H_{21}ON$ (s. Syst. No. 358) längere Zeit im Sieden (W. TRAUBE, *B.* 42, 3303). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 196—200° (D.), 198—199° (TR.).

7. ***2.6-Dimethyl-3-methylal-hepten-(3), α-Isopropyl-β-isobutyl-acrolein, „Diisovaleraldehyd"*** $C_{10}H_{18}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH : C(CHO) \cdot CH(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. GÄSS, HELL, *B.* 8, 437; KOHN, *M.* 17, 146. — *B.* Entsteht neben anderen Produkten aus Isovaleraldehyd durch Kondensation unter verschiedenen Bedingungen, so beim Erhitzen im geschlossenen Gefäß auf 240° (BORODIN, *B.* 2, 552), bei der Einw. von Natrium (BORODIN, *B.* 5, 481), beim Erhitzen mit metallischem Zink im geschlossenen Gefäß auf 180° (RIBAN, *Bl.* [2] 18, 64), beim Schütteln mit Sodalösung oder mit verd. Natronlauge (TIEMANN, *B.* 28, 2118), beim Behandeln mit Kali in Gegenwart von etwas Wasser bei einer etwas über 30° liegenden Temperatur (RAINER, *M.* 25, 1039; vgl. BORODIN, *B.* 6, 982), beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge etwas unterhalb 30° (KOHN, *M.* 17, 132), bei 2-stündigem Kochen mit entwässerter Pottasche am Rückflußkühler (GÄSS, HELL, *B.* 8, 371), beim Erhitzen mit Barytwasser im geschlossenen Gefäß auf 130° (LEDERER, *M.* 22, 539), beim Behandeln mit Salzsäure (KEKULÉ, *B.* 3, 135) oder mit Chlorzink (BORODIN, *B.* 5, 481). — *Darst.* Man tröpfelt unterhalb 30° 100 g 10%iger alkoholischer Kalilauge in 100 g frisch destillierten Isovaleraldehyd ein, neutralisiert nach zwei Stunden mit Schwefelsäure, verjagt den Alkohol, löst den Rückstand in Wasser und schüttelt mit Äther aus. Vom äther. Auszug wird der Äther verjagt und der Rückstand im Vakuum fraktioniert; die unter 18 mm Druck bei 84° übergehende Fraktion enthält den Diisovaleraldehyd (KOHN, *M.* 17, 132).

Stark aromatisch riechendes Öl (B., *B.* 5, 481). Kp_{20}: 86° (K., *M.* 17, 131). Kp_{742}: 189,9—194° (korr.); D_0^0: 0,861; D_0^{14}: 0,851 (G., H., *B.* 8, 372). Kp: 195°; D^0: 0,862; D^{20}: 0,848 (B., *B.* 5, 481). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther (G., H.). — Oxydiert sich äußerst leicht (K., *M.* 17, 134, 137). Reduziert ammoniakalische Silberlösung (G., H., *B.* 8, 372). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen α-Isopropyl-β-isobutyl-acrylsäure, Isovaleriansäure, Isobuttersäure und Essigsäure (K., *M.* 17, 143). Beim Kochen mit alkoholischem Kali entstehen Isovaleriansäure und ein zäher, nicht flüchtiger Körper $C_{30}H_{52}O_2$ (?) (G., H., *B.* 8, 373). Bei kurzem Erhitzen von 10 g mit einem pulverisierten Gemisch von 20 g Ätzkali und 20 g Kalk am Rückflußkühler auf 190° entsteht die α-Isopropyl-β-isobutylacrylsäure (Nachweis) (DILTHEY, *B.* 34, 2124). P_2O_5 erzeugt Kohlenwasserstoffe $(C_5H_8)_x$, die bei 100—300° sieden (G., H., *B.* 8, 372). Verbindet sich nicht mit Ammoniak oder Alkalidisulfiten (G., H., *B.* 8, 372; K., *M.* 17, 136).

Über eine Verbindung $C_{10}H_{12}OCl_6$, welche vielleicht als Derivat des α-Isopropyl-β-isobutyl-acroleins aufzufassen ist, vgl. bei Isovaleraldehyd, S. 686.

Oxim des α-Isopropyl-β-isobutyl-acroleins $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH : N \cdot OH) \cdot CH(CH_3)_2$. Flüssig. Kp_{20}: 125° (KOHN, *M.* 17, 136). — Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht α-Isopropyl-β-isobutyl-acrylsäurenitril.

8. ***2.3.6-Trimethyl-hepten-(3)-on-(5)*** $C_{10}H_{18}O = (CH_3)_2CH \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. DESCUDÉ, *A. ch.* [7] 29, 496. — *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Isobutyrylchlorid und 1 Mol.-Gew. $Zn(CH_3)_2$ (PAWLOW, *A.* 188, 139). — In Wasser unlösliche Flüssigkeit. Kp: 189—191°. D^0: 0,8700; D^{20}: 0,8550. — Verbindet sich mit Salzsäuregas zu öligem $C_{10}H_{19}OCl$.

11. Oxo-Verbindungen $C_{11}H_{20}O$.

1. ***2-Methylal-undecen-(1), α-n-Octyl-acrolein*** $C_{11}H_{20}O = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot C(CHO) : CH_2$. *B.* Durch Erhitzen von n-Octyl-glycerindiäthyläther $CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH(CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5)_2$ mit wasserfreier Ameisensäure am Rückflußkühler (SOMMELET, *A. ch.* [8] 9, 570; *Bl.* [4] 1, 416). — Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Kp_{14}: 104,5—106°.

2. ***2.6-Dimethyl-nonen-(1 oder 2)-on-(8)*** $C_{11}H_{20}O = CH_2 : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ oder $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ oder Gemisch der beiden. *B.* Aus dem entsprechenden Alkohol (S. 452, No. 3) durch Behandeln mit Dichromat und H_2SO_4 bei 80° (RUPE, PFEIFFER, SPLITTGERBER, *B.* 40, 2817). — Nach Rautenöl riechende Flüssigkeit. Kp_{12}: 93—94°. D^{20}: 0,8650. $[\alpha]_D^{20}$: +5,89°. n_D^{20}: 1,14496.

Oxim $C_{11}H_{21}ON = C_9H_{17} \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. Öl. Kp_{11}: 133—134° (R., PF., SP., *B.* 40. 2817).

12. Dem Mesityloxyd analoges **Keton** $C_{12}H_{22}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ oder $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : C(CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ oder Gemisch der beiden. *B.* Bei dem Versuch, Dimethylisobutylcarbinol aus 1 Mol.-Gew.

Isovalerylchlorid und 2 Mol.-Gew. $Zn(CH_3)_2$ zu bereiten, entsteht dieser tertiäre Alkohol oft gar nicht, sondern Methylisobutylketon und das Keton $C_{12}H_{22}O$ (PAWLOW, *A.* **188**, 140). Aus Methylisobutylketon mit Hilfe von Calciumcarbid (BODROUX, TABOURY, *C. r.* **149**, 423; *Bl.* [4] **5**, 951). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 217—219°; D^0: 0,8640; D^{20}: 0,8490 (P.). Kp_{760}: 217—219°; D^{18}: 0,838; n_D^{18}: 1,4491 (B., T.). — Geht durch katalytische Hydrierung nach SABATIER und SENDERENS bei 280° langsam in ein Keton $C_{12}H_{24}O$ über (B., T.).

Oxim $C_{12}H_{23}ON = C_{12}H_{22}:N\cdot OH$. Kp_{17}: 143—145° (B., T., *C. r.* **149**, 423; *Bl.* [4] **5**, 951).

13. 6-Methylal-tridecen-(6), α-Önanthyliden-önanthol $C_{14}H_{26}O = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH:C(CHO)\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von $ZnCl_2$ oder schwachem alkoholischen Kali auf Önanthol (PERKIN, *B.* **15**, 2804). Beim Destillieren von Polyönanthaldehyd (PERKIN, *Soc.* **43**, 81). — Schwach riechendes Öl. Erstarrt nicht bei —20°. Kp: 279°. Spez. Gew.: 0,8494 bei 15°, 0,8416 bei 30°, 0,8392 bei 35°. Mit $CHCl_3$, Alkohol und Äther mischbar. — Oxydiert sich sehr leicht an der Luft. Liefert bei der Oxydation durch Chromsäure und Essigsäure, durch Ag_2O oder durch Stehen an der Luft: CO_2, Hexansäure und Heptansäure (PERKIN, *B.* **16**, 211). Bei längerem Stehen mit alkoholischem Kali werden Heptylalkohol, 6-Methylol-tridecan, der Aldehyd $C_{28}H_{50}O$ (S. 758), Heptansäure und die Säure $C_{14}H_{26}O_2$ gebildet. Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 180° den Aldehyd $C_{28}H_{50}O$. Geht durch Reduktion in 6-Methylol-tridecan über. Nimmt Brom unter Bildung der sehr unbeständigen Verbindung $C_{14}H_{26}OBr_2$ auf, die schon bei 30° massenhaft HBr verliert.

$C_{14}H_{26}O + NaHSO_3$. *B.* Entsteht bei monatelangem Stehen des Aldehyds $C_{14}H_{26}O$ mit einer konz. Lösung von $NaHSO_3$ (PERKIN, *B.* **15**, 2804). — Krystallinische Masse. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

14. Cimicinaldehyd $C_{15}H_{28}O$ (?). *V.* Im Spinnengewebe (VALENTE, *G.* **12**, 557). — Krystallinisch. F: 71—72°.

15. Oxo-Verbindungen $C_{18}H_{34}O$.

1. ***Octadecen-(9)-al-(1), Ölsäurealdehyd*** $C_{18}H_{34}O = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_7\cdot CHO$. *B.* Durch Destillation gleicher Mengen ölsauren und ameisensauren Calciums (SCHIMMEL & Co., *C.* **1907** I, 1413). — Riecht ziemlich schwach, den höheren Fettaldehyden ähnlich. Erstarrt beim Abkühlen zu einer wachsartigen Masse. Kp_{3-4}: 168—169°. D^{15}: 0,8513. n_D^{20}: 1,45571.

2. ***Keton*** $C_{18}H_{34}O = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot C(CH_3):CH\cdot CO\cdot[CH_2]_6\cdot CH_3$ oder $CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot C(CH_3):C(CO\cdot CH_3)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$ oder Gemisch der beiden. *B.* Durch Sättigen des Methyl-n-heptylketons mit Chlorwasserstoff und Destillieren des Reaktionsproduktes im Vakuum (nicht ganz halogenfrei erhalten) (MANNICH, *C.* **1902** II, 1407). — Kp_{14}: 184—187°.

16. Aldehyd $C_{20}H_{38}O$. *B.* Entsteht bei der Destillation des Phytols $C_{20}H_{40}O$ unter 1 mm Druck (WILLSTÄTTER, HOCHEDER, *A.* **354**, 257). — Öl. Schwer löslich in Methylalkohol. — Liefert ein öliges Oxim.

17. Aldehyd $C_{21}H_{40}O = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH:C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CHO$ (?). *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln einer ätherischen Önanthollösung mit Natrium (PERKIN, *Soc.* **43**, 69, 79). — Sehr dickes, gelbliches Öl. Erstarrt nicht bei —10°. Kp: 315—320° bei 300 mm. Spez. Gew.: 0,8744 bei 15°, 0,8665 bei 30°. — Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Nimmt in der Kälte 2 Atome Brom auf.

18. Keton $C_{22}H_{42}O = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot C(CH_3):CH\cdot CO\cdot[CH_2]_8\cdot CH_3$ oder $CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot C(CH_3):C(CO\cdot CH_3)\cdot[CH_2]_7\cdot CH_3$ oder Gemisch der beiden. *B.* Durch 6-wöchige Behandlung von Methyl-n-nonyl-keton mit trocknem Chlorwasserstoff (THOMS, MANNICH, *B.* **36**, 2556). — Farbloses Öl von schwachem Geruch. Kp_{16}: 214—216°. D^{15}: 0,8514. — Addiert HCl unter Bildung einer nicht unzersetzt flüchtigen Verbindung. Wird durch Erhitzen mit 60%iger Schwefelsäure in Methylnonylketon zurückverwandelt. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Caprinsäure, neben Essigsäure und Kohlensäure.

3. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O$.

1. Propinal, Oxo-allylen, Propargylaldehyd, Propiolaldehyd C_3H_2O = CH:C·CHO. *B.* Durch Erwärmen seines Dimethyl- oder Diäthyl-Acetals (s. u.) mit verdünnter Schwefelsäure (CLAISEN, *B.* 31, 1022). — Dünnflüssiges Öl. Kp: 59—61°. Leicht löslich in Wasser. Greift Augen und Nase heftig an. — Gibt mit ammoniakalischer Silberlösung eine weiße, mit ammoniakalischer Cu_2Cl_2-Lösung eine gelbrote Fällung. Wird von verdünntem, wäßr. Alkali in Acetylen und Ameisensäure zerlegt (CL., *B.* 31, 1023). Gibt mit Hydroxylamin Isoxazol (CL., *B.* 36, 3665).

Dimethylacetal $C_5H_8O_2$ = CH:C·CH$(O·CH_3)_2$. *B.* Aus dem Dimethylacetal des Acroleindibromides (S. 634) und alkoholischer Kalilauge (CLAISEN, *B.* 31, 1022). — Kp: 110°.

Diäthylacetal $C_7H_{12}O_2$ = CH:C·CH$(O·C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von alkoholischer Kalilauge auf das Diäthylacetal des Acroleindibromids (CLAISEN, *B.* 31, 1022). — Öl, das süßlich campherartig riecht. Kp: 139—141° (CL., *B.* 31, 1022). — Gibt mit Hydroxylamin Isoxazol, mit Hydrazin Pyrazol, mit Phenylhydrazin 1-Phenylpyrazol (CL., *B.* 36, 3665). Natriumäthylat gibt bei 100° β-Äthoxyacroleindiäthylacetal C_2H_5·O·CH:CH·CH$(O·C_2H_5)_2$ (CL., *B.* 36, 3668). Bei der Einw. von 1 Mol. Anilin entsteht in der Kälte ein Additionsprodukt, beim Kochen der wäßr.-alkoh. Lösung mit 2 Mol.-Gew. salzsaurem Anilin das Anilinoacrolein-anil (CL., *B.* 36, 3667). — Silber-Verbindung $AgC_7H_{11}O_2$. Weiße Nadeln, die beim Erhitzen nur schwach verpuffen (CL., *B.* 31, 1022).

2. Butin-(2)-al, Tetrolaldehyd C_4H_4O = CH_3·C:C·CHO.

Tetrolaldehyd-diäthylacetal $C_8H_{14}O_2$ = CH_3·C:C·CH$(O·C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von festem Kali oder alkoh. Kalilauge auf Bromcrotonaldehyddiäthylacetal bei etwa 100°, neben anderen Produkten (VIGUIER, *C. r.* 149, 404). — Kp_{15}: 62—65°; Kp: 163—166°. D^0: 0,915; D^{23}: 0,8945. n_D^{23}: 1,427. — Gibt mit $HgCl_2$ einen weißen Niederschlag.

3. Oxo-Verbindungen C_6H_8O.

1. *Hexin-(1)-on-(5)* C_6H_8O = CH:C·CH_2·CH_2·CO·CH_3. *B.* Man erwärmt 60 g Bromallyl-aceton CH_2:CBr·CH_2·CH_2·CO·CH_3, mit 60 g KOH in 200 g Methylalkohol auf dem Wasserbad (GARDNER, PERKIN, *Soc.* 91, 851). — Kp_{760}: 149° (G., P.). D_4^4: 0,91956; D_{15}^{15}: 0,91005; D_{25}^{25}: 0,90245; $n_\alpha^{12,5}$: 1,43693; $n_\beta^{12,5}$: 1,44601; $n_\gamma^{12,5}$: 1,45152 (PERKIN SEN., *Soc.* 91, 852). Magnetische Rotation: PERKIN SEN., *Soc.* 91, 852. — Entfärbt Kaliumpermanganatlösung. Gibt mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung eine gelbe Fällung.

Oxim C_6H_9ON = CH:C·CH_2·CH_2·C(:N·OH)·CH_3. Tafeln (aus Wasser). F: 48—49° (GARDNER, PERKIN, *Soc.* 91, 852).

2. *Hexin-(2)-on-(5)* C_6H_8O = CH_3·C:C·CH_2·CO·CH_3. *B.* Bei der Einw. von Schwefelsäure auf Dimethyldiacetylen (S. 266), neben anderen Produkten (GRINER, *A. ch.* [6] 26, 359). — Flüssig. Kp: 149—150°. D^0: 0,9137.

4. Heptadien-(2.4)-on-(6), Crotyliden-aceton, Sorbinsäure-methylketon $C_7H_{10}O$ = CH_3·CH:CH·CH:CH·CO·CH_3. *B.* Aus 100 g Aceton, 350 ccm Wasser, 40 ccm 10%iger Natronlauge und 50 g Crotonaldehyd beim Zusammengießen bei 5—10° und nachfolgendem Stehen bei 10—12° (MEERWEIN, *A.* 358, 85). — Gelbliches Öl. Kp_{16}: 78—80°. — Absorbiert an der Luft Sauerstoff unter Verharzung. Liefert bei der Oxydation mit Natriumhypochlorit bei 70—80° Chloroform und Sorbinsäure.

Oxim $C_7H_{11}ON$ = CH_3·CH:CH·CH:CH·C(:N·OH)·CH_3. *B.* Aus 9 g Crotylidenaceton und 6 g Hydroxylamin-Hydrochlorid in 30 ccm Methylalkohol bei dreitägigem Stehen (MEERWEIN, *A.* 358, 87). — Nadeln (aus Ligroin). F: 90—92°. Kp_{14}: 124—125°.

5. Oxo-Verbindungen $C_8H_{12}O$.

1. *Octin-(2)-al-(1), Amylpropiolaldehyd* $C_8H_{12}O$ = CH_3·$[CH_2]_4$·C:C·CHO. *B.* Durch Einw. von Ameisensäureester auf Pentylacetylen-Natrium bei 0° in Gegenwart von Äther; man säuert mit Eisessig an und zersetzt mit Eiswasser (MOUREU, DELANGE, *C. r.* 133, 105; *Bl.* [3] 31, 1330). Durch Verseifen seines Diäthylacetals (S. 751) mit verd. Schwefelsäure (M., D., *C. r.* 138, 1341; *Bl.* [3] 31, 1333). — Stechend, schwach nach Önanthol riechende Flüssigkeit. Kp: 185—187°; Kp_{25}: 89°; D^0: 0,89 (M., D., *C. r.* 133, 105). — Wird durch siedende Alkalilauge in Pentylacetylen und Alkaliformiat zersetzt; gleichzeitig entstehen

etwas Methylamylketon und Capronsäure durch Zersetzung des intermediär gebildeten β-Ketonaldehyds $C_5H_{11}\cdot CO\cdot CH_2\cdot CHO$ (M., D., *C. r.* **133**, 107). Liefert bei der Einw. von Hydroxylamin Amylisoxazol (M., D., *Bl.* [3] **31**, 1336).

Amylpropiolaldehyd-diäthylacetal $C_{12}H_{22}O_2 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot C:C\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man erhitzt ein Gemisch von Äthylmagnesiumbromid und Pentylacetylen in äther. Lösung etwa 24 Stunden bis zum Aufhören der Entwicklung von Äthan, setzt einen geringen Überschuß von Orthoameisensäuretriäthylester zu, erhitzt weitere 24 Stunden und zersetzt die erkaltete Reaktionsflüssigkeit mit Eiswasser (M., D., *C. r.* **138**, 1340; *Bl.* [3] **31**, 1332). — Kp_{11}: 110°; D_4^{12}: 0,881; n_D^{12}: 1,438 (M., D., *C. r.* **138**, 1340; *Bl.* [3] **31**, 1333). $Kp_{14,5}$: 115° bis 115,5°; $D_4^{9,5}$: 0,8858; $n_\alpha^{9,5}$: 1,43980; $n_D^{9,5}$: 1,44210; $n_\gamma^{9,5}$: 1,45307 (M., *A. ch.* [8] **7**, 550). Molekularrefraktion und -dispersion: M., *C. r.* **141**, 894; *Bl.* [3] **35**, 38; *A. ch.* [8] **7**, 550.

Amylpropiolaldehyd-schwefligе Säure $C_8H_{14}O_4S = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot C:C\cdot CH(OH)\cdot O\cdot SO_2H$. — $NaC_8H_{13}O_4S$. Blättchen (aus Alkohol) (M., D., *Bl.* [3] **31**, 1330).

2. *Octadien-(2.4)-on-(6)* $C_8H_{12}O = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Sorbinsäurechlorid und Zinkdiäthyl (DÖBNER, WOLFF, *B.* **34**, 2222). — Hellgelbes Öl. Kp_{38}: 90—95°.

3. *3-Methyl-heptadien-(2.4)-on-(6)* $C_8H_{12}O = CH_3\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 75 g Tiglinaldehyd, 120 g Aceton und 300 ccm Wasser beim 40-stündigen Schütteln mit 20 ccm 10%iger Natronlauge bei 5—10° (DAUTWITZ, *M.* **27**, 773). — Flüssig. Kp_{12}: 92—93°. — Verharzt an der Luft und am Licht. Zersetzt sich bei Destillation unter gewöhnlichem Druck. Addiert in Schwefelkohlenstofflösung 4 Atomgewichte Brom.

Oxim $C_8H_{13}ON = CH_3\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH:CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Methyl-heptadien-(2.4)-on-(6) mit Hydroxylamin-Hydrochlorid (DAUTWITZ, *M.* **27**, 775). — Krystalle (aus Petroläther). F: 71°. Kp_{12}: 140—141°.

6. Oxo-Verbindungen $C_9H_{14}O$.

1. *Nonin-(2)-al-(1), Hexylpropiolaldehyd* $C_9H_{14}O = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot C:C\cdot CHO$. *B.* Aus Hexylacetylen-Natrium und Ameisensäureester in Äther (MOUREU, DELANGE, *Bl.* [3] **31**, 1331). Durch Verseifen seines Diäthylacetals (s. u.) mit verd. Schwefelsäure (M., D., *C. r.* **138**, 1341; *Bl.* [3] **31**, 1334). — Flüssig. Kp_{13-14}: 90—92°; D_4^0: 0,909 (M., D., *C. r.* **138**, 1341; *Bl.* [3] **31**, 1331). — Liefert bei der Einw. von Hydroxylamin Hexylisoxazol (M., D., *Bl.* [3] **31**, 1336).

Diäthylacetal $C_{13}H_{24}O_2 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot C:C\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man erhitzt ein Gemisch von Hexylacetylen mit Äthylmagnesiumbromid oder Methylmagnesiumjodid in äther. Lösung etwa 24 Stunden lang bis zum Aufhören der Entwicklung von Äthan bezw. Methan, setzt einen geringen Überschuß von Orthoameisensäuretriäthylester hinzu, erhitzt von neuem 24 Stunden und zersetzt die erkaltete Reaktionsflüssigkeit mit Eiswasser (M., D., *C. r.* **138**, 1340; *Bl.* [3] **31**, 1333). — Kp_{12}: 127°; D_4^{12}: 0,879; n_D^{12}: 1,441 (M., D., *C. r.* **138**, 1340; *Bl.* [3] **31**, 1333). Kp_{12}: 125—126°; $D_4^{12,1}$: 0,8808; $n_\alpha^{12,1}$: 1,4398; $n_D^{12,1}$: 1,4424; $n_\gamma^{12,1}$: 1,4530 (M., *A. ch.* [8] **7**, 551). Molekular-Refraktion und -Dispersion: M., *C. r.* **141**, 894; *Bl.* [3] **35**, 38; *A. ch.* [8] **7**, 551.

2. *Nonin-(3)-on-(2), Pentyl-acetyl-acetylen* $C_9H_{14}O = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot C:C\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Pentylacetylen-Natrium und Acetylchlorid in absolutem Äther (MOUREU, DELANGE, *C. r.* **131**, 710). — Stechend riechende Flüssigkeit. Kp_{18}: 91—95°. D^0: 0,8819. n_D^{18}: 1,4453 (M., D.). — Bei der Einw. von Schwefelsäure entsteht Acetylcaproylmethan $CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (M., D., *C. r.* **131**, 711). Beim Kochen mit wäßr. 10%iger Kalilauge entstehen Methylamylketon, Aceton, Capronsäure und Essigsäure (M., D., *C. r.* **131**, 800).

3. *Nonadien-(1.8)-on-(5), symm. Diallyl-aceton* $C_9H_{14}O = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Diallylacetondicarbonsäure auf 100° (VOLHARD, *A.* **267**, 87). — Ätherisch riechende Flüssigkeit. Kp: 185—186°. Kp_{70}: 116°. — Verbindet sich mit HBr zu 2.8-Dibrom-nonanon-(5).

4. *4-Äthanoyl-heptadien-(1.6), asymm. Diallyl-aceton* $C_9H_{14}O = (CH_2:CH\cdot CH_2)_2CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Zerlegen von Diallylacetessigsäureäthylester mit konzentrierter wäßriger Kalilauge, neben Diallylessigsäure und anderen Produkten (WOLFF, *A.* **201**, 48). — Kp: 174—175°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

5. *2.6-Dimethyl-heptadien-(2.5)-on-(4), symm. Diisopropyliden-aceton, Phoron* $C_9H_{14}O = (CH_3)_2C:CH\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben Mesityloxyd, wenn man Aceton mit Chlorwasserstoff sättigt, 8—14 Tage stehen läßt, mit Wasser fällt und das

erhaltene Öl mit alkoh. Kalilauge behandelt (BAEYER, *A.* **140**, 297, 301). Durch Einw. von 120 g Aceton auf 80 g Acetylchlorid in Gegenwart von 50 g $ZnCl_2$, Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasserdampf und Erhitzen des Destillats mit überschüssiger alkoh. Kalilauge während einiger Minuten bis nahe zum Sieden (neben Mesityloxyd) (DESCUDÉ, *A. ch.* [7] **29**, 493). Beim Erwärmen von Nitrosotriacetonamin mit starker Natronlauge, neben Wasser und Stickstoff (HEINTZ, *A.* **187**, 250).

Darst. Siehe bei Mesityloxyd [S. 736].

Gelblich grüne Prismen, die einen an Geranium erinnernden, aber unangenehmen Geruch besitzen. Schmilzt bei 28° zu einer gelben Flüssigkeit (BAEYER, *A.* **140**, 302). $Kp_{[illegible]}$: 197,2°; D_4^{20}: 0,8850; D_4^{28}: 0,8776; n_α^{20}: 1,49393; n_D^{20}: 1,49982; n_β^{20}: 1,51527; n_α^{28}: 1,48933; n_D^{28}: 1,49497; n_β^{28}: 1,51031 (BRÜHL, *A.* **235**, 15). D_4^{20}: 0,88029; n_α^{20}: 1,49107; n_D^{20}: 1,49686; n_β^{20}: 1,51258 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] **31**, 352). — Absorptionsspektrum: BAKER, BALY, *Soc.* **91**, 1128; STOBBE, HÄRTEL, *A.* **370**, 101. — Elektrisches Leitvermögen in flüssigem Schwefeldioxyd: WALDEN, *Ph. Ch.* **43**, 444. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 327.

Phoron wird beim Kochen mit verd. Salpetersäure zu Essigsäure und Oxalsäure oxydiert (CLAISEN, *A.* **180**, 6). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht im wesentlichen Aceton neben CO_2 und Oxalsäure (PINNER, *B.* **15**, 591). Phoron liefert bei der Reduktion mittels Wasserstoffs in Gegenwart von Nickel bei 235° als Hauptprodukt Diisobutylketon neben Diisobutylcarbinol und 2.6-Dimethylheptan (SKITA, *B.* **41**, 2940). Nach SABATIER und MAILHE (*A. ch.* [8] **16**, 79) wird bei der Reduktion von Phoron mittels Wasserstoffs in Gegenwart von Nickel bei 160—170° Diisobutylketon als einziges Produkt erhalten. Die Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium führt glatt zu Diisobutylcarbinol (SK., *B.* **42**, 1633). Bei der Reduktion des Phorons in Alkohol mit Zinkstaub und Schwefelsäure (CLAISEN, *A.* **180**, 9) oder mit Natriumamalgam in schwach schwefelsaurer Lösung entsteht Desoxyphoron $\begin{array}{l}(H_3C)_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot CH:C(CH_3)_2\\ (H_3C)_2C\text{———}C\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)_2\end{array}$. Phoron gibt mit Brom in Schwefelkohlenstoff Phorontetrabromid $[(CH_3)_2CBr\cdot CHBr]_2CO$ (CL., *A.* **180**, 12). Mit HCl entsteht ein Additionsprodukt $C_9H_{14}O+2HCl$, mit HBr ein Additionsprodukt $C_9H_{14}O+2HBr$ (VORLÄNDER, HAYAKAWA, *B.* **36**, 3536) und mit HI ein Additionsprodukt $C_9H_{14}O+2HI$ (KASANZEW, Ж. **7**, 174; *B.* **8**, 435). Beim längeren Stehen von Phoron mit Natriumdisulfit-Lösung entsteht das Natriumsalz der Diisobutylketondisulfonsäure (Syst. No. 329) (PINNER, *B.* **15**, 593). Phoron gibt beim Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure Aceton und Mesityloxyd (CL., *A.* **180**, 20); läßt man eine konzentriertere Schwefelsäure (1 Vol. konz. Schwefelsäure und $^1/_2$ Vol. Wasser) auf Phoron einwirken, so erhält man hauptsächlich Mesitylen neben geringen Mengen höher siedender Produkte (CL., *A.* **180**, 18; vgl. JACOBSEN, *B.* **10**, 858). Phoron gibt beim Erhitzen mit P_2O_5 Pseudocumol neben wenig Aceton (JACOBSEN, *B.* **10**, 856). Bei der Einw. von wäßr. Ammoniak entsteht Triacetonamin $OC\!<\!\begin{array}{l}CH_2\cdot C(CH_3)_2\\ CH_2\cdot C(CH_3)_2\end{array}\!>\!NH$ (GUARESCHI, *B.* **28** Ref., 160); vermeidet man bei dieser Reaktion jede Erwärmung, so entsteht Triacetondiamin $H_2N\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot NH_2$ (Chem. Fabrik SCHERING, D. R. P. 98705; *C.* **1898** II, 951). Phoron gibt mit Hydroxylamin in Methylalkohol in der Kälte Triacetondihydroxylamin $HO\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot NH\cdot OH$ (s. Syst. No. 384), beim Erwärmen in Gegenwart von etwas Natronlauge Triacetondihydroxylaminanhydrid $\begin{array}{l}(H_3C)_2C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\\ \quad HN\text{——}O\text{——}NH\end{array}$ (s. Syst. No. 4543) (HARRIES, LEHMANN, *B.* **30**, 2731, 2733). Läßt man 1 Mol.-Gew. Hydroxylamin in alkoh. Lösung in der Kälte bei Gegenwart von 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat einwirken, so erhält man Triacetonhydroxylamin $OC\!<\!\begin{array}{l}CH_2\cdot C(CH_3)_2\\ CH_2\cdot C(CH_3)_2\end{array}\!>\!N\cdot OH$ (s. Syst. No. 3179) (H., L., *B.* **30**, 2736). NÄGELI (*B.* **16**, 496) erhielt mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in wäßr.-alkoh. Lösung Phoronoxim; vgl. indessen H., L., *B.* **30**, 230; **30**, 2730. — Bei der Kondensation mit Mercaptanen erfolgt Addition von je 1 Mol. Mercaptan an jede der beiden Doppelbindungen (POSNER, *B.* **35**, 814). Phoron vereinigt sich in wäßr.-alkoh. Lösung in Gegenwart von NaOH mit 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd (VORLÄNDER, *B.* **30**, 2267); im Gegensatz zu Aceton und Mesityloxyd setzt sich Phoron in Gegenwart von HCl nicht mit Benzaldehyd um (CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* **14**, 352). Wird durch Erwärmen mit überschüssigem Kaliumcyanid in alkoh. Lösung in Phoronsäuredinitril $NC\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CN$ verwandelt (LAPWORTH, *Soc.* **83**, 999, 1003); das gleiche Dinitril entsteht, wenn man Phoron mit Chlorwasserstoff sättigt und das rohe Additionsprodukt mit Kaliumcyanid und Alkohol kocht (ANSCHÜTZ, *B.* **26**, 827; vgl. SIMPSON, *A.* **148**, 356; PINNER, *B.* **14**, 1071, 1077). Gibt bei der Kondensation mit Acetessigester in Gegenwart von Natriumalkoholat 1.1-Dimethyl-3-isobutenyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (KNOEVENAGEL, SCHWARTZ, *B.* **39**, 3444). Einw. von Guanidin und Benzamidin: W. TRAUBE, SCHWARZ, *B.* **32**, 3171. Liefert mit 2 Mol. Semicarbazid das Semicarbazid-semicarbazon $(CH_3)_2C:CH\cdot C(:N\cdot$

$NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (s. Syst. No. 389) (RUPE, SCHLOCHOFF, *B.* 36, 4382; vgl. R., KESSLER, *B.* 42, 4510). Gibt mit primären aliphatischen Aminen in wäßr. Lösung N-alkylierte Triacetonamine, so mit Methylamin das N-Methyltriacetonamin (GUARESCHI, *B.* 28 Ref., 160). Mit Äthylendiamin in Wasser entsteht (unter Spaltung des Phorons in Aceton und Mesityloxyd) die Verbindung $\begin{matrix} H_3C\cdot C \text{——} CH_2 \text{——} C(CH_3)_2 \\ \ddot{} \qquad\qquad\qquad \dot{} \\ N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH \end{matrix}$ (GU., *B.* 28 Ref., 161). Läßt sich mittels Methylmagnesiumjodids in 2.4.6-Trimethyl-heptadien-(2.5)-ol-(4) (v. FELLENBERG, *B.* 37, 3579), mittels Benzylmagnesiumchlorids in 2.6-Dimethyl-4-benzyl-heptadien-(2.5)-ol-(4) (v. F., *B.* 39, 2065) überführen.

Verhalten des Phorons im Tierkörper: LEWIN, *A. Pth.* 56, 346.

Additionelle Verbindungen des Phorons mit Halogenwasserstoffsäuren. Bishydrochlorid „2 B“ $C_9H_{14}O+2HCl$. *B.* Durch Sättigen von eisgekühltem Phoron mit Chlorwasserstoffgas (VORLÄNDER, HAYAKAWA, *B.* 36, 3536). Öl. Weit beständiger als das Hydrobromid. — Bishydrobromid „2 B“ $C_9H_{14}O+2HBr$. *B.* Durch 2-stündiges Überleiten von trocknem Bromwasserstoff über eisgekühltes Phoron (V., H., *B.* 36, 3536). Prismatische weiße Tafeln. F: 19°. Verliert beim Aufbewahren, sowie beim Schütteln mit Wasser HBr.

Phoron-diozonid $C_9H_{14}O_7 = (CH_3)_2C\cdot CH\cdot CO\cdot CH\cdot C(CH_3)_2$ (mit je O_3 an den beiden C:C-Bindungen). *B.* Durch Einleiten von Ozon in eine gut gekühlte Lösung von Phoron in Chloroform und Abdampfen des Lösungsmittels bei 20° im Vakuum (HARRIES, TÜRK, *B.* 38, 1634). — Hellgrüner, sehr explosiver Sirup. Entzündet sich beim Stehen an der Luft. Zersetzt sich mit Eiswasser unter Bildung von Mesoxaldialdehyd und Acetonsuperoxyd.

Phoronoxim $C_9H_{15}ON = (CH_3)_2C:CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Aus Phoron, salzsaurem Hydroxylamin und Soda in wäßr.-alkoh. Lösung (NÄGELI, *B.* 16, 496). — Tafeln. F: 48°. Kp: 218°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin, CS_2, Säuren und Alkalien.

Das Phoronoxim von NÄGELI konnten HARRIES, LEHMANN (*B.* 30, 230) nicht erhalten.

7. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_{16}O$.

1. *2.6-Dimethyl-octadien-(2.5)-al-(8)* $C_{10}H_{16}O = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Aus dem Bariumsalz der 2.6-Dimethyl-octadien-(2.5)-säure-(8) oder der 2.6-Dimethyl-7-methylsäure-octadien-(2.5)-säure-(8) durch Destillation mit Bariumformiat im Vakuum (Griesheim-Elektron, D. R. P. 118351; *C.* 1901 I, 651). — Kp: 225—230°. — Das Semicarbazon schmilzt bei 145°.

Als 2.6-Dimethyl-octadien-(2.5)-al-(8) wurde von BARBIER, *C. r.* 132, 1048; *Bl.* [3] 25, 689 ein Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ beschrieben, welcher bei der Oxydation von Myrcenol (s. S. 462) mit Chromschwefelsäuregemisch entsteht, den Kp_{16}: 110° zeigt, ein Oxim $C_{10}H_{17}ON$ vom Kp_{16}: 148—150° und ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 195—196° liefert. Nach den Angaben von SEMMLER (*B.* 34, 3129) muß indessen die Konstitution des Aldehyds von BARBIER als fraglich angesehen werden.

2. *2.6-Dimethyl-octadien-(2.6)-al-(8), Citral* $C_{10}H_{16}O = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CHO$. Zur Geschichte des Citrals vgl.: TIEMANN, *B.* 31, 3278; BARBIER, *Bl.* [3] 23, 617. — *V.* Im Lemongrasöl (SCHIMMEL & Co.; vgl. TIEMANN, *B.* 31, 3278; DODGE, *Am.* 12, 557) zu 73—82% (TIEMANN, *B.* 31, 2313; 32, 831). Im äther. Öl von Magnolia Kobus D. C. (ROURE-BERTRAND FILS, *C.* 1908 I, 465). Im Sassafrasblätteröl (POWER, KLEBER, *C.* 1897 II, 42). Im äther. Öl von Tetranthera polyantha var. citrata Nees (ROURE-BERTRAND FILS, *C.* 1908 I, 465, vor allem in dem Öl der Früchte („Citronellfrüchte“) (SCHIMMEL & Co.; vgl. TIEMANN, *B.* 31, 3278), in diesen zu 64% (R.-B. F.). Im deutschen Rosenöl (WALBAUM, STEPHAN, *B.* 33, 2305). Im japanischen Pfefferöl (BERTRAM; vgl. TIEMANN, *B.* 32, 830). Im Citronenöl (SCHIMMEL & Co.; vgl. TIEMANN, *B.* 31, 3278). Im äther. Öl der Zweige von Citrus Limonum (LITTERER, *Bl.* [3] 33, 1081). Im Cedroöl (BURGESS, *C.* 1901 II, 1226; 1902 I, 725). Im Limettöl (BERTRAM; vgl. T., *B.* 32, 830). Im äther. Öl der Zweige von Citrus Aurantium Risso (LITTERER, *Bl.* [3] 33, 1079). Im Mandarinenöl (BERTRAM; vgl. T., *B.* 32, 830). Im Bayöl (B.; vgl. T., *B.* 32, 831). Im Backhausiaöl (SCH. & Co.; vgl. T., *B.* 31, 3278). Im Öl von Eucalyptus Steigeriana (B.; vgl. T., *B.* 32, 830). Im Verbenaöl (T., KERSCHBAUM, *B.* 33, 884). Im Melissenöl (B.; vgl. T., *B.* 32, 831).

B. Beim Behandeln von Geraniol mit Chromsäuregemisch (SEMMLER, *B.* 23, 2966; 24, 201), daher auch bei der Oxydation von Linalool mit diesem Agens (BARBIER, *Bl.* [3] 9, 803; BERTRAM, WALBAUM, *J. pr.* [2] 45, 599; vgl. TIEMANN, *B.* 31, 837, 3283). Beim Leiten von Geranioldämpfen unter vermindertem Druck über auf 200° erhitztes fein verteiltes Kupfer (BOUVEAULT, *Bl.* [4] 3, 124). Durch Destillation von geraniumsaurem Calcium mit Calcium-

formiat (letzte Phase einer über das Methylheptenon [S. 741] führenden Synthese) (TIEMANN, *B.* 31, 827). — *Darst.* aus Lemongrasöl: T., *B.* 31, 2317. Zur Isolierung aus ätherischen Ölen und Reinigung des rohen Citrals mittels der Natriumdisulfitverbindungen vgl. ferner T., *B.* 31, 820, 3318. Trennung von Citronellal (S. 745) und Methylheptenon (S. 741) vermittels der Natriumdisulfitverbindungen: T., *B.* 32, 812; vgl. FLATAU, LABBÉ, *Bl.* [3] 19, 1012; 21, 1020.

Citral ist ein nach Citronen riechendes Öl. Kp: 228—229°; Kp_{16}: 116°; D^{15}: 0,899 (SCHIMMEL & Co.; vgl. TIEMANN, *B.* 31, 3279). Kp_{12}: 110—112°; Kp_{20}: 117—119°; Kp_{23}: 120—122°; D^{15}: 0,8972; D^{22}: 0,8844; n_D^{15}: 1,4931; n_D^{22}: 1,486116 (TIEMANN, SEMMLER, *B.* 26, 2709). Kp_{760}: 225—227°; Kp_{12}: 111—112°; D^{20}: 0,8868; n_D^{20}: 1,48752 (STIEHL, *J. pr.* [2] 58, 81). Optisch inaktiv. Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] 5, 1118. Citral ist in flüssiger Luft löslich (ERDMANN, *J. pr.* [2] 61, 227). — Citral wird von Benzoylhydroperoxyd zu Citraloxyd $C_{10}H_{16}O_2$ (Syst. No. 2460) oxydiert (PRILESHAJEW, *B.* 42, 4814). Ammoniakalische Silberoxydlösung oxydiert zu Geraniumsäure (SEMMLER, *B.* 23, 3556). Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht 2-Methylhepten-(2)-on-(6) (TIEMANN, SEMMLER, *B.* 26, 2718). Beim Reduzieren mit Zink in Eisessig-Alkohol entsteht Tetramethylhexadecatetrendiol $[(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH(OH)—]_2$ (VERLEY, *Bl.* [3] 21, 408, 413). Citral läßt sich durch Natriumamalgam in schwach essigsaurer alkoh. Lösung zu Geraniol und Nerol reduzieren (TIEMANN, *B.* 31, 828; ZEITSCHEL, *B.* 39, 1790). Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff (bei 1 Atmosphäre Überdruck) und kolloidalem Palladium in schwach salzsaurer Lösung Citronellal, Citronellol und einen Dialdehyd $C_{20}H_{34}O_2$ (Syst. No. 97) (SKITA, *B.* 42, 1634). Die Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Kupferpulver bei 130—140° liefert neben aliphatischen Verbindungen auch cyclische Verbindungen, unter ihnen einen mentholähnlichen Alkohol (ENKLAAR, *C.* 1907 II, 56). Citral liefert beim Schütteln mit Natriumdisulfit-Lösung, der etwas Essigsäure zugesetzt ist, die normale Disulfit-Verbindung $C_9H_{15}\cdot CH(OH)\cdot SO_3Na$ (s. S. 756). Läßt man diese Verbindung einige Stunden mit überschüssiger angesäuerter Natriumdisulfit-Lösung stehen oder unterwirft man sie der Destillation mit Wasserdampf, so geht sie in stabiles (d. h. durch Alkali nicht spaltbares) tetrahydrocitraldisulfonsaures Natrium $C_9H_{17}(SO_3Na)_2\cdot CHO$ (Syst. No. 329) über. Schüttelt man Citral mit Natriumsulfit-Lösung, so entsteht labiles (d. h. durch Alkali spaltbares) tetrahydrocitraldisulfonsaures Natrium $C_9H_{17}(SO_3Na)_2\cdot CHO$ (Syst. No. 329). Wird letztgenanntes Salz mit Citral geschüttelt, so entsteht dihydrocitralsulfonsaures Natrium $C_9H_{16}(SO_3Na)\cdot CHO$ (TIEMANN, *B.* 31, 3311, 3313, 3315, 3316). Citral läßt sich durch PILOTYsche Säure (Benzolsulfhydroxamsäure $C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot OH$) in Geranhydroxamsäure $C_9H_{15}\cdot C(OH):N\cdot OH$ überführen (VELARDI, *G.* 34 II, 72). Weder durch Alkalien noch durch Säuren läßt sich eine Verschiebung der doppelten Bindung im Citral und Verwandlung des Citrals in einen isomeren Aldehyd bewirken (T., *B.* 32, 107). Bei Einw. von alkoholischer Kalilauge erfolgt Polymerisation zu Polycitral (LABBÉ, *Bl.* [3] 21, 407). Beim Kochen mit einem wäßr. Alkali wird Citral in Acetaldehyd und Methylheptenon gespalten (VERLEY, *Bl.* [3] 17, 175; T., *B.* 32, 107). Durch Einw. von 50%iger Schwefelsäure in Gegenwart von Essigester entsteht Methylisopropylidencyclohexenol $(CH_3)_2C:C<\begin{array}{l}CH_2 — CH_2\\ CH(OH)\cdot CH\end{array}>C\cdot CH_3$ (Syst. No. 510) (V., *Bl.* [3] 21, 409). Bei der Einw. von konz. Salzsäure, beim Erhitzen mit $KHSO_4$ auf 170° sowie beim Kochen mit Eisessig erfolgt Umwandlung in Cymol (DODGE, *Am.* 12, 561; SEMMLER, *B.* 24, 204; BARBIER, BOUVEAULT, *C. r.* 118, 1051). — Beim Schütteln mit Aceton und Barytwasser entsteht Pseudojonon $C_{13}H_{20}O$ (s. S. 757) (TIEMANN, KRÜGER, *B.* 26, 2692). Citral liefert mit Aceton bei Gegenwart von Metallsulfiden eine Verbindung $C_{14}H_{20}S$ (?) (Kp_{12}: 150—153°) (Comp. Morana, D. R. P. 162059; *C.* 1905 II, 528). Citral gibt mit Chloraceton in Gegenwart von Magnesium, Zink oder Calcium ein Produkt vom Kp_{15}: 160°, das mit konz. Schwefelsäure einen Veilchenriechstoff (Kp_{20}: 135—155°) liefert (METZNER & OTTO, D. R. P. 201058; *C.* 1908 II, 738). Es liefert bei der Einw. der äquimolekularen Menge Jodessigsäureäthylester in Gegenwart von Zinkpulver und darauffolgendem Zersetzen des Reaktionsproduktes mit 20%iger Schwefelsäure in geringer Ausbeute Citrylidenessigsäureäthylester (Syst. No. 165) und ein Lacton $C_{14}H_{20}O_2$ (TÉTRY, *Bl.* [3] 27, 601). Reagiert mit Halogenessigsäureestern in Gegenwart von Alkoholaten unter Bildung von Citrylidenalkoxyessigsäureester $C_9H_{15}\cdot CH:C(O\cdot Alk)\cdot CO\cdot O\cdot Alk$ (MASCHMEYER, D. R. P. 178298; *C.* 1907 I, 196). Läßt sich durch Alkylmagnesiumhalogenide in α-substituierte Geraniole überführen (BAYER & Co., D. R. P. 153120; *C.* 1904 II, 624). Mit Semioxamazid entsteht eine bei 190—191° schmelzende Verbindung (KERP, UNGER, *B.* 30, 590).

Citral findet in der Riechstoffindustrie Verwendung, insbesondere zur Darst. von Jonon.

Der *Nachweis* des Citrals kann erfolgen: durch Abscheidung in Form seiner Natriumdisulfit-Verbindung (s. S. 756), durch Überführung in Citrylidencyanessigsäure mit Cyanessigsäure und Alkali (STREBEL, TIEMANN, *B.* 31, 3329), durch Überführung in Citryl-β-naphthocinchoninsäure $C_{10}H_6\begin{array}{l}\diagup N=\!=\!=\!=C\cdot C_9H_{15}\\ \diagdown C(CO_2H)=CH\end{array}$ beim Kochen mit Brenztraubensäure und

β-Naphthylamin (DÖBNER, *B.* 27, 354, 2026; vgl. T., *B.* 31, 3324). Nachweis durch Überführung in das β-Naphthylhydrazon: ROTHENFUSZER, *Ar.* 245, 370.

Nachweis von Geraniol im Citral: TIEMANN, *B.* 32, 113.

Quantitative Bestimmung von Citral durch Überführung in Citrylidencyanessigsäure: T., *B.* 31, 3329; durch Überführung in die normale Natriumdisulfit-Verbindung $C_9H_{15}\cdot CH(OH)\cdot SO_3Na$: T., *B.* 31, 3334; durch Überführung in labiles tetrahydrocitraldisulfonsaures Natrium $C_9H_{17}(SO_3Na)_2\cdot CHO$: T., *B.* 31, 3336. Colorimetrische Bestimmung mittels der Färbung, welche in einer durch SO_2 entfärbten Fuchsin-Lösung hervorgerufen wird: MAC KAY CHACE, *Am. Soc.* 28, 1472. Quantitative Bestimmung auf spektroskopischem Wege mittels der Spektralreaktion, welche Citral in einer mit Ammoniumsulfid versetzten Lösung von defibriniertem Blut hervorruft: BRUYLANTS, *C.* 1908 I, 1097. — Zur Bestimmung des Citrals im Lemongrasöl vgl.: BLOCH, *C.* 1908 I, 1500; SCHIMMEL & Co., *C.* 1909 I, 22. Zur Bestimmung im Citronenöl vgl.: BURGESS, CHILD, *C.* 1902 I, 352; KREMERS, BRANDEL, *C.* 1904 II, 568; BENNET, *C.* 1909 I, 593.

Das gewöhnliche Citral ist ein Gemisch zweier diastereoisomerer Modifikationen (Citral a und Citral b) (T., KERSCHBAUM, *B.* 33, 877; vgl. BARBIER, BOUVEAULT, *C. r.* 121, 1159). Es liefert bei der Behandlung mit Semicarbazid-hydrochlorid in Gegenwart von Natriumacetat ein unscharf (bei 130—171°) schmelzendes Gemisch zweier Semicarbazone. Läßt man Semicarbazid-hydrochlorid ohne Natriumacetat auf gewöhnliches Citral in Eisessig einwirken, so krystallisiert nur das bei 164° schmelzende Semicarbazon des Citrals a aus; aus der Mutterlauge kann man das bei 171° schmelzende Semicarbazon des Citrals b gewinnen (TIEMANN, *B.* 31, 3330; 32, 115). Citral a läßt sich aus gewöhnlichem Citral auch dadurch gewinnen, daß man letzteres in die normale Natriumdisulfit-Verbindung $C_9H_{15}\cdot CH(OH)\cdot SO_3Na$ überführt, diese in Wasser suspendiert, mit Äther überschichtet und nun durch Soda in der Kälte partiell zerlegt (TIEMANN, *B.* 32, 117). Citral b gewinnt man aus gewöhnlichem Citral durch kurzes Schütteln mit alkalischer Cyanessigsäurelösung: Citral a verbindet sich schnell mit der Säure, Citral b weniger schnell (T., K., *B.* 33, 880).

Citral a, Geranial $C_{10}H_{16}O = \begin{matrix}(CH_3)_2C\!:\!CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot CH_3\\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \ddot{} \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad H\cdot C\cdot CHO\end{matrix}$ (vgl. ZEITSCHEL, *B.* 39, 1782, 1785). *B.* Entsteht als Hauptprodukt (neben wenig Citral b) bei der Oxydation von Geraniol (vgl. ZEITSCHEL, *B.* 39, 1785), dagegen in geringer Menge (neben viel Citral b) bei vorsichtiger Oxydation des Nerols (v. SODEN, TREFF, *B.* 39, 911). — *Darst.* 1 kg normale Natriumdisulfitverbindung des gewöhnlichen Citrals (s. S. 756) wird in 3 Litern Wasser verteilt, mit 1 Liter Äther überschichtet, mit 500 g wasserfreier Soda versetzt und mehrere Male während 1 Stunde geschüttelt; in den Äther gehen 300 g Citral a (T., *B.* 32, 117). — Kp_{20}: 118—119°. D^{20}: 0,8898. n_D: 1,4891 (T.). — Bei der Einw. von Semicarbazidhydrochlorid + Eisessig und von Semicarbazidhydrochlorid + Natriumacetat in alkoholischer Lösung entsteht nur die bei 164° schmelzende Modifikation des Citralsemicarbazons. Liefert mit Ozon in Tetrachlorkohlenstoff ein Diozonid $C_{10}H_{16}O_7$, welches bei der Zersetzung durch Wasser in Aceton, Lävulinaldehyd und wahrscheinlich Glyoxal zerfällt (HARRIES, HIMMELMANN, *B.* 40, 2823). Bei Kondensation verhält sich Citral a wie reines gewöhnliches Citral. Geht bei Einw. von Alkalien in das Citral b (s. u.) über (BOU., *Bl.* [3] 21, 423). Nach Verfütterung von Citral a tritt im Harn eine zweibasische Säure $C_{10}H_{14}O_4$ (Syst. No. 180) auf, während diese Säure aus Citral b nicht gebildet wird (HILDEBRANDT, *A. Pth.* 45, 128; vgl. auch *A. Pth.* 46, 261).

Citral b, Neral $C_{10}H_{16}O = \begin{matrix}(CH_3)_2C\!:\!CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot CH_3\\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \ddot{} \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad OHC\cdot C\cdot H\end{matrix}$ (vgl. ZEITSCHEL, *B.* 39, 1782, 1785). *B.* Entsteht (neben kleinen Mengen Citral a) bei vorsichtiger Oxydation des Nerols (v. SODEN, TREFF, *B.* 39, 911). Entsteht in geringer Menge (neben viel Citral a) bei der Oxydation von Geraniol (vgl. ZEITSCHEL, *B.* 39, 1785). — *Darst.* 200 g gewöhnliches Citral werden mit einer Lösung von 110 g Cyanessigsäure und 80 g Natron in 600 g Wasser bis zur Lösung geschüttelt; sofort nach erfolgter Lösung wird zweimal schnell ausgeäthert, der Äther mit Wasser gewaschen und abgesiedet (T., K., *B.* 33, 880). — Kp_{12}: 102—104°. D^{19}: 0,888. n_D: 1,49001 (T., K.). — Gibt bei Einw. von Semicarbazid-Natriumacetat-Lösung die bei 171° schmelzende Modifikation des Citralsemicarbazons. Zeigt Ozon gegenüber dasselbe Verhalten wie Citral a (HARRIES, HIMMELMANN, *B.* 40, 2823). Bei der Kondensation verhält sich Citral b wie gewöhnliches Citral. Geht bei Einw. von Säuren in Citral a (s. o.) über (BOU., *Bl.* [3] 21, 423).

Umwandlungsprodukte der Citrale.

Lacton $C_{14}H_{20}O_2$. *B.* Bei der Einw. von Jodessigsäureäthylester auf die äquimolekulare Menge Citral in Gegenwart von Zinkpulver und darauffolgendem Zersetzen des Reaktionsproduktes mit 20%iger Schwefelsäure, neben Citralidenessigsäureäthylester (TÉTRY, *Bl.* [3] 27, 602). — Farbloses Öl. Kp_{16}: 160°.

Cyclocitrale $C_{10}H_{16}O$ s. Syst. No. 617.

Polycitral $(C_{10}H_{16}O)_n$. *B.* Durch Einw. von $1^0/_0$iger alkoholischer Kalilauge auf Citral (LABBÉ, *Bl.* [3] 21, 407). — Weißes geruchloses Pulver. F: 81—82°. Leicht löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin.

Normale Natriumdisulfitverbindung des Citrals $C_{10}H_{17}O_4SNa = C_9H_{15}\cdot CH(OH)\cdot SO_3Na$. *Darst.* 100 g Citral werden mit einer Lösung von 100 Tln. kryst. Natriumsulfit $Na_2SO_3 + 7H_2O$, 200 Tln. H_2O und 25 Tln. Eisessig geschüttelt, die Krystalle abgepreßt und mit Äther, welcher mit etwas Alkohol versetzt ist, gewaschen (TIEMANN, *B.* 31, 3311). — Das Salz wird bereits beim Versuch, es in warmem Wasser aufzulösen, zersetzt, läßt sich aber aus Methylalkohol unter Zusatz von etwas Eisessig unverändert umkrystallisieren. Das Citral läßt sich daraus nicht quantitativ (Verlust 10—$15^0/_0$) abscheiden.

Dihydrocitralmonosulfonsäure $C_{10}H_{18}O_4S = C_9H_{16}(SO_3H)\cdot CHO$ s. Syst. No. 329.

Tetrahydrocitraldisulfonsäuren $C_{10}H_{20}O_7S_2 = C_9H_{17}(SO_3H)_2\cdot CHO$ s. Syst. No. 329.

Citraloxime $C_{10}H_{17}ON = C_{10}H_{16}:N\cdot OH$.

Oxim des gewöhnlichen Citrals. Öl. Kp_{15}: 150° (BARBIER, *Bl.* [3] 9, 804). Kp_{12}: 143—145° (TIEMANN, SEMMLER, *B.* 26, 2716). D^{20}: 0,9386 (T., S.). n_D^{20}: 1,51433 (T., S.). Zerfällt bei der Destillation an der Luft in Geraniumsäurenitril und H_2O.

Oxim des Citrals a. Kp_{12}: 143—145° (TIEMANN, KERSCHBAUM, *B.* 33, 881).

Oxim des Citrals b. Kp_{11}: 136—138° (TIEMANN, KERSCHBAUM, *B.* 33, 881).

3. *Aldehyd* $C_{10}H_{16}O$ unbekannter Konstitution aus Lemongrasöl s. bei diesem, Syst. No. 4728.

8. Keton $C_{12}H_{20}O = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CO\cdot C(CH_3):C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$ (?). *B.* Entsteht neben einem Pinakon $C_8H_{18}O_2$ bei der Einw. von Natrium auf eine Lösung von Methyläthylketon in Benzol (SCHRAMM, *B.* 16, 1582). Neben sek.-Butylalkohol und dem Pinakon $C_8H_{18}O_2$ bei der Einw. von Natrium auf Methyläthylketon in Gegenwart von Pottasche-Lösung (BRAUN, KITTEL, *M.* 27, 804). Neben einem Keton $C_8H_{14}O$ bei zweitägiger Einw. von Acetylchlorid und Chlorzink auf Methyläthylketon (DESCUDÉ, *A. ch.* [7] 29, 494). — Öl. Kp: 248—253° (SCH.), 256° (B., K.). — Addiert 4 Atome Brom. Das Oxim ist ein Öl.

9. Oxo-Verbindungen $C_{13}H_{22}O$.

1. ***2.6-Dimethyl-undecadien-(1.8 oder 2.8)-on-(10), Citronellidenaceton, Dihydropseudojonon*** $C_{13}H_{22}O = CH_2:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$ oder $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$ oder Gemisch der beiden. *B.* Aus Citronellal (S. 745) und Aceton beim Schütteln mit verdünnter Natronlauge (HAARMANN, REIMER, D. R. P. 75120; *Frdl.* III, 891; RUPE, LOTZ, *B.* 36, 2801). — Öl. Kp_{11}: 153—156° (H., R.). Kp_{14}: 142—144,5° (korr.); D_4^{20}: 0,8737; $[\alpha]_D$: —2,70° (R., L.). Leicht löslich in organischen Solvenzien, unlöslich in Wasser. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. Riecht schwach citronellalartig. — Mit 2 Mol. Semicarbazid entsteht ein Semicarbazid-semicarbazon, $C_{15}H_{30}O_2N_6$ (s. Syst. No. 389) (RUPE, LOTZ, *B.* 36, 2802; R., SCHLOCHOFF, *B.* 36, 4377; vgl. R., KESSLER, *B.* 42, 4510). Die Lösung in Natriumdisulfit gibt bei aufeinanderfolgender Behandlung mit Säure und mit Alkali Citronellidenacetonhydrat (Syst. No. 114) (KNOLL & Co., D. R. P. 165726; *C.* 1906 I, 299).

2. ***2.8-Dimethyl-5-äthanoyl-nonadien-(2.8)*** $C_{13}H_{22}O = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Beim Verseifen des Esters $[(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2]_2C(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$ mit Barythydrat, neben der Säure $[(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2]_2CH\cdot CO_2H$ (SSOLONINA, *C.* 1905 I, 145). — Kp: 230°.

10. 4.6-Dimethyl-3.7-diäthyl-nonadien-(3.6)-on-(5) $C_{15}H_{26}O = (C_2H_5)_2C:C(CH_3)\cdot CO\cdot C(CH_3):C(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylketon, gelöst in Äther, durch Einw. von Natrium in Gegenwart von Pottaschelösung, neben einem Pinakon $C_{10}H_{22}O_2$ (SAMEC, *M.* 28, 741). — Angenehm harzig riechendes Öl. Kp_{20}: 153—155°. Mit Wasser nicht mischbar, sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Äther. — Addiert Brom in CS_2. Gibt mit alkalischer $KMnO_4$-Lösung Propionsäure, Essigsäure, Brenztraubensäure und Diäthylketon.

Oxim $C_{15}H_{27}ON = (C_2H_5)_2C:C(CH_3)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(CH_3):C(C_2H_5)_2$. Gelbbraune Krystalle (aus Äther). Erweicht beim Erwärmen und ist bei 52° geschmolzen (S., *M.* 28, 743).

4. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$.

1. Aromadendral $C_9H_{12}O$ s. bei Eucalyptusöl, Syst. No. 4728.

2. Oxo-Verbindungen $C_{13}H_{20}O$.

1. *2.6-Dimethyl-undecatrien-(2.6.8)-on-(10), Citrylidenaceton, Pseudojonon* $C_{13}H_{20}O = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei mehrtägigem Schütteln von 1 Tl. Citral (S. 753) mit 1 Tl. Aceton und einer gesättigten Barytlösung (Tiemann, Krüger, *B.* **26**, 2692; vgl. auch D. R. P. 73089; *Frdl.* III, 889). Durch Kondensation von Citral mit Aceton in Gegenwart von Natriumäthylat (Stiehl, *J. pr.* [2] **58**, 79, 84, 89; vgl. dazu T., *B.* **32**, 829). Aus Citral und Aceton unter Wasserausschluß durch Superoxyde der Alkalimetalle oder Oxyde und Superoxyde der Erdalkalimetalle (Kayser, D. R. P. 127661; *C.* **1902** I, 337) oder durch Lanthanoxyd, Bleioxyd bezw. basische Salze (Haarmann & Reimer, D. R. P. 129027; *C.* **1902** I, 1137). Aus Citral und Aceton durch Alkaliamide (Bayer & Co., D. R. P. 147839; *C.* **1904** I, 128). Aus Citral und Aceton durch Erhitzen auf 165—175° (Haarmann & Reimer, D. R. P. 134672; *C.* **1902** II, 975). Aus rohem Lemongrasöl, Aceton und Chlorkalk in alkoholischer Lösung unter Zusatz von etwas Kobaltnitrat (Döbner, *B.* **31**, 1892; vgl. Ziegler, *J. pr.* [2] **57**, 493; T., *B.* **31**, 2323). Man erhitzt die schwach alkalisch reagierende Lösung der labilen tetrahydrocitraldisulfonsauren Alkalisalze (Syst. No. 329) mit Aceton und zerlegt das Reaktionsprodukt mit Alkalien (Haarmann & Reimer, D. R. P. 122466; *C.* **1901** II, 380). Beim Erhitzen von Citral mit Acetessigsäure und Pyridin (Verley, *Bl.* [3] **21**, 417).

Öl. Mit Wasserdämpfen schwer flüchtig. Kp_{12}: 143—145°; D^{20}: 0,8984; n_D: 1,53346 (T., *B.* **31**, 842).

Das aus gewöhnlichem Citral (S. 755) gewonnene Pseudojonon (vgl. unten sein Verhalten) ist nicht einheitlich, sondern als ein Gemisch der beiden Diastereoisomeren

$$\begin{array}{c}(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot CH_3\\ \qquad\qquad\qquad\qquad ..\\ \qquad\qquad\qquad H\cdot C\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3\end{array} \quad\text{und}\quad \begin{array}{c}(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot CH_3\\ \qquad\qquad\qquad\qquad ..\\ \qquad CH_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C\cdot H\end{array}$$

aufzufassen. Für das aus Citral a gewonnene Pseudojonon wurde gefunden: Kp_{20}: 159° bis 163°; D^{20}: 0,8954; n_D: 1,5317 (Schmidt, Kerschbaum, *B.* **32**, 829); für das Pseudojonon aus Citral b wurde gefunden: Kp_{15}: 146—150°; D^{18}: 0,898; n_D: 1,53446 (T., K., *B.* **33**, 882).

Pseudojonon liefert beim Kochen mit verdünnter Disulfitlösung eine lösliche Disulfitverbindung, aus der das Keton durch Natronlauge in der Eiskälte zurückgewonnen wird (T., *B.* **31**, 842). Mit wäßr. Säuren liefert die Disulfitverbindung ein Reaktionsprodukt, aus welchem Alkalien Pseudojononhydrat $C_{13}H_{22}O_2$ (Syst. No. 115) abscheiden (Knoll & Co., D. R. P. 164366; *C.* **1905** II, 1748). Bei der Oxydation von Pseudojonon mit Kaliumpermanganat entstehen Essigsäure, Aceton und Lävulinsäure (T., *B.* **31**, 845). Durch Einw. von verdünnter Schwefelsäure auf Pseudojonon entstehen α- und β-Jonon (Syst. No. 620) (T., *B.* **31**, 840). Durch Einw. von konz. Schwefelsäure in der Kälte entsteht vorwiegend β-Jonon (Haarmann & Reimer, D. R. P. 129027, 138100; *C.* **1902** I, 1137; **1903** I, 304), durch konz. Phosphorsäure dagegen im wesentlichen α-Jonon (H. & R., D. R. P. 129027; *C.* **1902** I, 1137). Arbeitet man mit geringen Mengen konz. Schwefelsäure oder Phosphorsäure bei niederer Temperatur und unterbricht man die Einw. vor der völligen Umwandlung des Pseudojonons in Jonon, so erhält man Pseudojononhydrat $C_{13}H_{22}O_2$ (Syst. No. 115) und eine isomere Verbindung $C_{13}H_{22}O_2$ (s. u.) (Coulin, D. R. P. 143724, 172653; *C.* **1903** II, 473; **1906** II, 723). Umwandlung von Pseudojonon in Jonon durch Erhitzen mit Wasser oder Alkohol auf 170—190° mit oder ohne Zusatz von Salzen: Alexander, D. R. P. 157647; *C.* **1905** I, 310. Umwandlung von rohem Pseudojonon (aus citralhaltigen Ölen) in ein an β-Jonon reiches Gemisch durch Kochen mit Natriumdisulfat-Lösung: H. & R., D. R. P. 138939; *Frdl.* **6**, 1241. Überführung von Pseudojonon in α-Jonon durch konz. Ameisensäure: H. & R., D. R. P. 133563; *C.* **1902** II, 490. Durch Einw. von Dimethylsulfat auf Pseudojonon und nachfolgende Wasserdampfdestillation erhält man Jonon, ein Methyljonon und andere Produkte (H. & R., D. R. P. 183855; *C.* **1907** I, 1608).

Verbindung $C_{13}H_{22}O_2$. *B.* Bei der Einw. von konz. Säuren auf Pseudojonon in der Kälte, neben Pseudojononhydrat $C_{13}H_{22}O_2$ (Syst. No. 115) und Jonon (Coulin, D. R. P. 172653; *C.* **1906** II, 723). — Krystalle. F: 80°. $Kp_{10,5}$: 166,8—169,8°; D: nahezu 1; n_D^{22}: 1,50647. Unlöslich in Alkalisulfitlösung. — Semicarbazon: Schuppenförmige Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 228° (Zers.).

2. *2.6.9-Trimethyl-decatrien-(2.6.8)-al-(10), α-Citryliden-propionaldehyd* $C_{13}H_{20}O = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH:C(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Citral und Propionaldehyd durch Kondensation mittels verd. Natronlauge in wäßr. alkoh. Lösung (Barbier, *C. r.* **144**, 1442). — Ölige geruchlose Flüssigkeit. Äußerst leicht oxydierbar. Ist ein Gemisch von zwei Diastereoisomeren vom Kp_{13}: 147—148° und

vom Kp_{13}: 158—160°. Lagert sich unter dem Einfluß von 60%iger Schwefelsäure in 2 isomere Cyclocitryliden-propionaldehyde um.

3. **2.6-Dimethyl-dodecatrien-(2.6.8)-on-(10)** und **2.6.9-Trimethyl-undecatrien-(2.6.8)-on-(10), Methylpseudojonon** $C_{14}H_{22}O$. Gemisch der Strukturisomeren $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_2H_5$ und $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Citral und Methyläthylketon beim Schütteln mit Natronlauge (HAARMANN & REIMER, D. R. P. 75120; *Frdl.* III, 890). — Läßt sich mit schwach saurer Disulfitlösung in ein leichter und ein schwerer lösliches Isomeres zerlegen, die bei der Inversion je zwei isomere Methyljonone liefern (H. & R., D. R. P. 150827; *C.* 1904 I, 1379). Gibt in der Kälte mit geringen Mengen konz. Säuren Methylpseudojononhydrat $C_{14}H_{24}O_2$ (Syst. No. 115) (COULIN, D. R. P. 150771; *C.* 1904 I, 1307).

4. **Oxo-Verbindungen** $C_{15}H_{24}O$.

1. ***2.6.11-Trimethyl-dodecatrien-(2.6.8)-on-(10), Dimethylpseudojonon*** $C_{15}H_{24}O = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Citral und Methylisopropylketon in Gegenwart von Alkali (HAARMANN & REIMER, D. R. P. 127424; *Frdl.* VI, 1247; *C.* 1902 I, 235). — Mit konz. Säuren entsteht Dimethyljonon.

2. ***2.6-Dimethyl-tridecatrien-(2.6.8)-on-(10)*** und ***2.6-Dimethyl-9-äthyl-undecatrien-(2.6.8)-on-(10). Äthylpseudojonon*** $C_{15}H_{24}O$. Gemisch von $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ und $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH:C(CH_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Citral und Methylpropylketon durch Natronlauge (COULIN, D. R. P. 150771; *Frdl.* VII, 728; *C.* 1904 I, 1307). — D^{20}: 0,913. — Liefert bei der Einw. kleiner Mengen Schwefelsäure von 68% Äthylpseudojononhydrat $C_{15}H_{26}O_2$.

5. **Keton** $C_{16}H_{26}O = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2$ oder $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):C(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2$ oder Gemisch der beiden. *B.* Als Nebenprodukt bei der Einw. von Natrium auf ein Gemisch von Essigester und 2-Methyl-hepten-(2)-on-(6) (LÉSER, *C. r.* 127, 763). — Kp_{16}: 172—174°.

6. **6-Methylal-8.10-dipentyl-heptadecatrien-(6.8.10)** $C_{28}H_{50}O = C_6H_{13}\cdot CH:C(C_5H_{11})\cdot CH:C(C_5H_{11})\cdot CH:C(C_5H_{11})\cdot CHO$. *B.* Beim Behandeln von Önanthol mit $ZnCl_2$ oder mit alkoholischem Kali (PERKIN, *B.* 15, 2805). Beim Erhitzen von 6-Methylal-tridecen-(6) mit Essigsäureanhydrid auf 180° (PERKIN, *B.* 15, 2807) oder bei längerem Stehen desselben mit alkoholischem Kali (P., *B.* 16, 211). — Hellgelbes, dickes, unangenehm riechendes Öl, das im Kältegemisch nicht erstarrt. Kp: 330—340° bei 350 mm. Spez. Gew.: 0,8831 bei 15°, 0,8751 bei 30°, 0,8723 bei 35°. Mischt sich mit Alkohol, Äther usw. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Liefert beim Schmelzen mit Kali kleine Mengen der Säuren $C_9H_{18}O_2$ und $C_7H_{14}O_2$.

5. Monooxo-Verbindung $C_nH_{2n-8}O$.

2.6.12-Trimethyl-tridecatetren-(2.6.8.11)-on-(10) $C_{16}H_{24}O = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Aus Citral und Mesityloxyd in Gegenwart alkalischer Agenzien (DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 118288; *C.* 1901 I, 711). — Öl. D^{20}: 0,9156. Kp_{10}: 185°. — Mit Säuren entsteht Janthon $C_{16}H_{24}O$ neben Jonon.

B. Dioxo-Verbindungen

(Dialdehyde, Diketone und Ketoaldehyde).

1. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_2$.

Systematische Untersuchungen über das Verhalten von *Diketonen* bei der Kondensation mit Mercaptanen: POSNER, *B.* 33, 2983. — Die Geschwindigkeit der Umsetzung mit salzsaurem Phenylhydrazin ist bei den α-Diketonen größer als bei den Monoketonen und den anderen Klassen von Diketonen (PETRENKO-KRITSCHENKO, ELTSCHANINOW, *B.* 34, 1699).

1.4-Dicarbonyl-Verbindungen reagieren mit Ammoniak leicht unter Bildung von Pyrrol-Körpern. Da letztere beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren einen Fichtenspan rot färben, kann man dieses Verhalten zum Nachweis der 1.4-Stellung zweier Carbonyle benutzen (Knorr, *B.* **19**, 46; *A.* **236**, 295).

Monoxime von α-Diketonen (α-Isonitroso-ketone). Vergleich der Methoden zu ihrer Gewinnung durch Nitrosierung von Monoketonen: Claisen, Manasse, *B.* **22**, 526. Über die Gewinnung aus den α-Alkylacetessigsäuren bezw. deren Estern vgl. Bouveault, Locquin, *Bl.* [3] **31**, 1159.

1. Äthandial, Dioxo-äthan, Diformyl, Glyoxal $C_2H_2O_2$ = OHC·CHO. *B.* Bei der Oxydation von Alkohol mit Salpetersäure, neben anderen Produkten (Debus, *A.* **100**, 5; **102**, 20; vgl. dazu Hantzsch, *A.* **222**, 66), vielleicht auch bei der Oxydation von Glykol durch Salpetersäure (D., *A.* **110**, 3323). Neben Acrolein und Formaldehyd beim Überleiten von Glycerin über eine glühende Platinspirale (Trillat, *Bl.* [3] **29**, 42). Bei der Oxydation von Acetaldehyd mit Salpetersäure (Ljubawin, Ж. 7, 249); der Aldehyd geht hierbei zunächst in Paraldehyd über, und man erhält daher auch eine um $^1/_3$ größere Ausbeute an Glyoxal, wenn man Paraldehyd statt Aldehyd anwendet (L., Ж. **13**, 496). Das Mercurisalz der Weinsäure zerfällt beim Kochen mit Wasser in Mercurotartrat, freie Weinsäure, Kohlensäure und Glyoxal (Guerbet, *C. r.* **146**, 134; *Bl.* [4] **3**, 429). Glyoxal entsteht auch beim Belichten einer mit etwas Uranoxyd versetzten Weinsäure-Lösung (Neuberg, *Bio. Z.* **13**, 317). Beim Erhitzen von dioxyweinsaurem Natrium mit $NaHSO_3$-Lösung entsteht die Natriumdisulfitverbindung des Glyoxals (Hinsberg, *B.* **24**, 3236). Glyoxal entsteht beim Erwärmen von Benzoltriozonid mit Wasser (Harries, Weiss, *B.* **37**, 3433). — *Darst.* In einem Zylinder von $^1/_4$ Liter Inhalt werden mittels eines Trichterrohres, das bis auf den Boden reicht, schichtenweise 160 ccm käuflicher (50%iger) Aldehyd, 20 ccm Wasser und 64 ccm Salpetersäure (D: 1,37), der man vorher 2—5 ccm rauchende Salpetersäure zugemischt hat, eingegossen (Ljubawin, *B.* 10, 1366); nach 5—8 Tagen verdunstet man die (homogen gewordene, farblose) Lösung nach dem Erwärmen auf 25° unter 25—30 mm Druck (Spiegel, *B.* **28** Ref., 986). Man mischt 25 g Paraldehyd mit 25 g Wasser, gießt darunter 20 ccm Salpetersäure (D: 1,37) und unter diese Säure 1 ccm rauchende Salpetersäure (L.); nach 5—8 Tagen dampft man ein, nimmt den Rückstand mit etwas Wasser auf, behandelt ihn mit $CaCO_3$, verdampft die filtrierte Lösung auf 35—50 ccm, fällt die Lösung mit einer konz. Lösung von Bleiessig, in möglichst geringem Überschuß, entfernt aus der filtrierten Lösung den Kalk durch Oxalsäure und verdampft zur Entfernung der Essigsäure auf dem Wasserbade (de Forcrand, *Bl.* [2] **41**, 242).

Nach den im Vorstehenden angegebenen Methoden werden Lösungen erhalten, in denen das Glyoxal in polymerisierter Form vorhanden ist. Wenigstens wird beim Verdunsten dieser Lösungen das Polyglyoxal von Debus (S. 760) erhalten.

Die Darstellung von wasserfreiem monomolekularem Glyoxal $C_2H_2O_2$ gelang Harries, Temme (*B.* **40**, 166) durch Destillation von technischem Glyoxal, sowie auch von trimerem Glyoxal (s. S. 760) oder von Polyglyoxal (S. 760) mit P_2O_5.

Eigenschaften des monomolekularen Glyoxals. Gelbe Prismen oder Krystallflitter, die bei starker Abkühlung weiß werden. Wird bei 10° opak; schmilzt bei 15° zu einer gelben Flüssigkeit. Kp_{776}: 51°. Die Dämpfe des Glyoxals sind smaragdgrün und kondensieren sich zunächst zu einer grünen Flüssigkeit, die beim weiteren Abkühlen gelb wird. D^{20}: 1,14. $n_D^{20,5}$: 1,3826. Leicht löslich in wasserfreien Lösungsmitteln. Riecht formaldehydähnlich, hinterher süßlich. Brennt mit violetter Flamme. Gibt mit Luft ein stark detonierendes Knallgas. Polymerisiert sich beim Stehen, sowie in wasserhaltigen Lösungsmitteln oder in Berührung mit wenig Wasser zum Paraglyoxal. Löst sich beim Eingießen in viel Wasser unter Aufzischen; die Lösung enthält das monomolekulare Glyoxal, reagiert schwach sauer und reduziert ammoniakalische Silberlösung, nicht Fehlingsche Lösung. Liefert in wäßr. Lösung mit Phenylhydrazin Glyoxalosazon.

Chemisches Verhalten des Glyoxals. Die den folgenden Angaben zugrunde liegenden Versuche dürften mit Lösungen angestellt worden sein, in welchen das Glyoxal in polymerisiertem Zustande enthalten war bezw. mit festem polymerem Glyoxal.

Zersetzung durch elektrische Schwingungen: von Hemptinne, *Ph. Ch.* **25**, 297. Glyoxal wird von verdünnter Salpetersäure zu Glyoxylsäure, von überschüssiger Salpetersäure zu Oxalsäure oxydiert (Debus, *A.* **102**, 28). Geht mit Alkalien schon in der Kälte in Glykolsäure über (D., *A.* **102**, 26); Wärmetönung hierbei: de Forcrand, *Bl.* [2] **41**, 244. Leitet man HCl-Gas in die Lösung von Glyoxal in konz. Essigsäure ein, so scheidet sich beim Stehen ein weißes amorphes Produkt von der Zusammensetzung $C_{12}H_{14}O_{13}$ aus (H. Schiff, *A.* **172**, 2). Glyoxal liefert beim Verdunsten mit konz. Ammoniak Glykosin $C_6H_6N_4$ (Syst. No. 4021) und Glyoxalin $C_3H_4N_2$ (Syst. No. 3463) (D., *A.* **107**, 199). Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Glyoxim $C_2H_4O_2N_2$ (Wittenberg, V. Meyer, *B.* **16**, 505). Beim Abdampfen mit salz-

saurem Hydroxylamin entsteht die Verb. $C_4H_5O_3N_3$ (Syst. No. 4298) (MIOLATI, *R. A. L.* [5] 4 I, 387; SCHOLL, *B.* 30, 1288). Liefert mit Hydrazinsulfat eine mikrokrystallinische, unlösliche Verbindung $C_8H_{14}O_8N_6$ (CURTIUS, JAY, *J. pr.* [2] 39, 51). — Durch Kondensation von Glyoxal mit Isobutyraldehyd mittels konz. Pottaschelösung entsteht die Verbindung $OHC\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CHO$ (?) (ROSINGER, *M.* 28, 947). Glyoxal verbindet sich mit Blausäure unter Bildung von Mesoweinsäuredinitril und Traubensäuredinitril (POLLAK, *M.* 15, 471). Beim Behandeln mit Ammoniumcyanid und dann mit verdünnter Schwefelsäure wird Aminoessigsäure gebildet (LJUBAWIN, Ж. 13, 329; 14, 281). Liefert mit Malonsäurediäthylester und Chlorzink Dioxybutantetracarbonsäuretetraäthylester $[\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$ (POLONOWSKY, *A.* 246, 3). Mit Acetessigester und Chlorzink entstehen Silvancarbonacetessigsäureester

$$\begin{array}{l} C_2H_5\cdot O\cdot OC\cdot C \text{———} CH \\ \qquad CH_3\cdot \ddot{C}\text{—}O\text{—}\ddot{C}\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5 \end{array}$$

(Syst. No. 2621) und Silvancarbonessigester

$$\begin{array}{l} C_2H_5\cdot O\cdot OC\cdot C \text{———} CH \\ \qquad CH_3\cdot \ddot{C}\text{—}O\text{—}\ddot{C}\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5 \end{array}$$

(Syst. No. 2595) (P., *A.* 246, 27). Behandelt man ein Gemenge von Glyoxal und Formaldehyd mit NH_3, so entsteht Glyoxalin $C_3H_4N_2$ (RADZISZEWSKI, *B.* 15, 1495). Analog erhält man aus Glyoxal, Acetaldehyd und NH_3 μ-Methylglyoxalin $C_4H_6N_2$ (R., *B.* 15, 2706). Mit o-Phenylendiamin in erwärmter wäßriger Lösung entsteht Chinoxalin $C_6H_4\left<\begin{array}{l} N:CH \\ N:CH \end{array}\right.$ (HINSBERG, *A.* 237, 333). Phenylhydrazin erzeugt das Bisphenylhydrazon $[\text{—}CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5]_2$ (E. FISCHER, *B.* 17, 575).

Nachweis von Glyoxal. Eine neutrale wäßr. Glyoxallösung gibt mit essigsaurem Phenylhydrazin einen krystallinischen Niederschlag des Bisphenylhydrazons $C_2H_2(N_2H\cdot C_6H_5)_2$ (empfindliche Reaktion) (E. FISCHER, *B.* 17, 575).

Trimeres Glyoxal $(C_2H_2O_2)_3 = OHC\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CHO$ (?). *B.* Beim Erwärmen von Zimtaldehydozonid mit Wasser auf 60—70° und Einengen der von Benzaldehyd und Benzoesäure befreiten Lösung bei 25—30° im Vakuum (HARRIES, TEMME, *B.* 40, 169). — Amorphe gelbliche Masse. Bläht sich zwischen 100° und 130° auf, färbt sich bei 175° braun und verkohlt bei 200°, ohne zu schmelzen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser und warmem Alkohol, unlöslich in Äther. Ist mit Wasserdampf nicht flüchtig. Besitzt schwachsaure Reaktion. Reduziert FEHLINGsche Lösung. Wird in essigsaurer Lösung von Natriumamalgam nur schwierig reduziert. Bildet beim Eindampfen mit HNO_3 Oxalsäure. Ist im allgemeinen dem Polyglyoxal sehr ähnlich. Zerfällt in wäßr. und alkoh. Lösung leicht in die monomolekulare Modifikation. Liefert durch Behandeln mit Disulfit, Hydroxylamin und Semicarbazid Derivate des monomolekularen Glyoxals.

Polyglyoxal, Glyoxal von Debus $(C_2H_2O_2)_n$. *B.* Verdunstet man wäßr. Glyoxallösung im Wasserbade, so resultiert ein wasserhaltiges, amorphes, durchsichtiges, schwach gelbliches Polyglyoxal, das sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Äther löst. Es ist an der Luft zerfließlich. Mit ammoniakalischer Silberlösung gibt es einen Silberspiegel (DEBUS, *A.* 102, 25). Reduziert FEHLINGsche Lösung nicht (HARRIES, TEMME, *B.* 40, 165). Nach dem Trocknen im Vakuum bei 110—120°, ist es amorph, wenig zerfließlich und nur sehr langsam löslich in kaltem Wasser. Es hält dann noch etwa $^1/_6$ H_2O zurück (DE FORCRAND, *Bl.* [2] 41, 243). Bei 160—180° wandelt sich wasserhaltiges Polyglyoxal zum Teil in Glykolid um (DE F., *Bl.* [2] 41, 243). Polyglyoxal geht beim Destillieren mit wasserentziehenden Mitteln, z. B. P_2O_5, leicht in monomolekulares Glyoxal über (HARRIES, TEMME, *B.* 40, 166). Auch bei sonstigen Umwandlungen liefert es Derivate des monomolekularen Glyoxals (H., T., *B.* 40, 166).

Paraglyoxal $(C_2H_2O_2)_x$. *B.* Aus dem monomolekularen Glyoxal bei der Einw. von wenig Wasser oder beim Stehen (HARRIES, TEMME, *B.* 40, 167). — Fest. Ganz unlöslich.

Glyoxalsemidiäthylacetal, α-Oxo-$\beta.\beta$-diäthoxy-äthan $C_6H_{12}O_3 = OHC\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Oxydation von Acroleindiäthylacetal mit Ozon in Gegenwart von Wasser (HARRIES, *B.* 36, 1935). — Stechend-süßlich riechendes Öl. Kp_{760}: 80—90° (ZEIS.). Liefert mit Phenylhydrazin-acetat ein öliges Phenylhydrazon, das beim Erwärmen zu Glyoxal-bis-phenylhydrazon erstarrt.

Glyoxaltetraäthylacetal, $\alpha.\alpha.\beta.\beta$-Tetraäthoxy-äthan $C_{10}H_{22}O_4 = (C_2H_5\cdot O)_2CH\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus trimolekularem Glyoxal durch salzsäurehaltigen absol. Alkohol (HARRIES, TEMME, *B.* 40, 171). Aus Dichloracetaldehyddiäthylacetal und Natriumäthylat (PINNER, *B.* 5, 151). — Leicht bewegliche, acetalartig riechende Flüssigkeit. Kp: ca. 180° (P.); Kp_{14}: 88—89° (H., T.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Flüchtig mit Alkohol und Wasserdampf.

Glyoxal-di-schwefligsäure $C_2H_6O_8S_2 = HO\cdot SO\cdot O\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot O\cdot SO\cdot OH$. *B.* Aus Glyoxal und schwefliger Säure in Wasser (DE FORCRAND, *A. ch.* [6] 11, 445). —

Nur in Lösung erhalten. Bildungswärme: DE F. Neutralisationswärme: DE F. — Salze: $(NH_4)_2C_2H_4O_8S_2+H_2O$. *B.* Aus Glyoxal und Ammoniumdisulfit (DEBUS, *A.* **102**, 22; DE F., *Bl.* [2] **43**, 371; *A. ch.* [6] **11**, 439). Prismatische Krystalle. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Bildungs- und Lösungswärme: DE F. — $Na_2C_2H_4O_8S_2+H_2O$. *B.* Aus Glyoxal und Natriumdisulfit (DEBUS, *A.* **102**, 20); Bildungswärme: DE F., *Bl.* [2] **41**, 441. Entsteht auch beim Eintragen von dioxyweinsaurem Natrium in eine auf 80—100° erwärmte Natriumdisulfit-Lösung (HINSBERG, *B.* **24**, 3236). Krystalle. Leicht löslich in Wasser, nicht in Alkohol. Beim Behandeln mit Soda tritt totale Zerlegung ein (D.). Reagiert mit gewissen Arylaminen unter Bildung von Arylglycinen, mit anderen auch unter Bildung von Schwefligsäureestern, die sich von Oxindolen ableiten (vgl. HINSBERG, *B.* **41**, 1368). — $K_2C_2H_4O_8S_2$. *B.* Aus Glyoxal und Kaliumdisulfit (DE F., *Bl.* [2] **42**, 174). Prismen. — $BaC_2H_4O_8S_2+2^1/_2H_2O$. *B.* Man mischt konz. Lösungen des Natriumdisulfitsalzes mit $BaCl_2$ und läßt stehen (DEBUS, *A.* **102**, 23). Krystallkrusten. Sehr schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Wasser, dabei aber zum Teil sich zersetzend in $BaSO_3$, SO_2 und Glyoxal. 100 Tle. der wäßr. Lösung enthalten bei 18° 0,84 Tle. (DE F., *Bl.* [2] **42**, 176).

Acetaldehyddisulfonsäure $C_2H_4O_7S_2 = (HO_3S)_2CH\cdot CHO$. *B.* Bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure auf Acetylen, neben Methandisulfonsäure (S. 579) und Sulfaten wie $HO_3S\cdot O\cdot CH(OH)\cdot CH(SO_3H)_2$, welche bei der Spaltung mit Salzsäure ebenfalls Acetaldehyddisulfonsäure liefern (SCHRÖTER, *B.* **31**, 2189; *A.* **303**, 119; BAYER & Co., D. R. P. 106501; *C.* **1900** I, 883). Beim Einleiten von Acetaldehyddämpfen in rauchende Schwefelsäure (von 50% Anhydridgehalt) (DELÉPINE, *C. r.* **133**, 876; *Bl.* [3] **27**, 8). Die Disulfitverbindung (s. u.) entsteht durch Einw. von Kaliumsulfit auf Chloralhydrat in konz. wäßr. Lösung (RATHKE, *A.* **161**, 154; vgl. SCH., *A.* **303**, 122). — Beim Kochen mit Alkalien tritt Spaltung in methandisulfonsaure und ameisensaure Salze ein. Überführung in Disulfoacetaldehydsulfoxylsäure durch Reduktion von schwefliger Säure in Gegenwart von acetaldehyddisulfonsauren Salzen: Chem. Fabr. VON HEYDEN, D. R. P. 212070; *C.* **1909** II, 766. — $Na_2C_2H_2O_7S_2+H_2O$ (SCH.). — $K_2C_2H_2O_7S_2+H_2O$. Schwer löslich in Wasser. Gibt bei Zusatz von Kaliumdisulfit das disulfoacetaldehydschwefligsaure Kalium (s. u.) (SCH.). — $BaC_2H_2O_7S_2+2H_2O$. Nadeln. Löslich in 9 Tln. heißem Wasser. Zersetzt sich bei 130°. Gibt bei Zusatz von NH_3 das basische Bariumsalz $(BaC_2H_2O_7S_2)_2+BaO+4H_2O$ (SCH.). — Basisches Bleisalz $CHO\cdot CH(SO_3Pb)_2O$. Unlöslich in Wasser (SCH.).

Disulfoacetaldehydschwefligsaures Kalium $C_2H_2O_{10}S_3K_3 + H_2O = (KO_3S)_2CH\cdot CH(OH)\cdot SO_3K+H_2O$. *B.* Aus Chloralhydrat und K_2SO_3 in wäßr. Lösung bei 80°, neben anderen Verbindungen (RATHKE, *A.* **161**, 155). Aus acetaldehyddisulfonsaurem Kalium und Kaliumdisulfitlösung (SCHRÖTER, *A.* **303**, 121). — Krystallinisch. Sehr schwer löslich in Wasser.

Doppelsalz $C_4H_{12}O_{21}Cl_2S_6K_7 = 2[KO_3S\cdot CHCl\cdot CH(OH)\cdot SO_3K]+(KO_3S)_2CCl\cdot CH(OH)\cdot SO_3K+7H_2O$ s. bei Glyoxylsäure, Syst. No. 279.

Acetaldoximdisulfosäure $C_2H_5O_7NS_2 = (HO_3S)_2CH\cdot CH:N\cdot OH$. — $K_2C_2H_3O_7NS_2+H_2O$. Glasglänzende Nadeln (SCHRÖTER, *A.* **303**, 125).

Dioxim des Glyoxals, Glyoxim $C_2H_4O_2N_2 = HO\cdot N:CH\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Bei eintägigem Stehen eines Gemisches aus 1 Mol.-Gew. Glyoxal und 2 Mol.-Gew. Hydroxylamin (WITTENBERG, V. MEYER, *B.* **16**, 505). Bei mehrstündigem Erwärmen auf 60° von 1 Mol.-Gew. Dichloräther mit 3 Mol.-Gew. $NH_2O\cdot HCl$ und 5 Mol.-Gew. KOH in wäßr.-alkoh. Lösung (HANTZSCH, WILD, *A.* **289**, 293). Aus Dibromacetaldehyd und Hydroxylamin (WITTORF, Ж. **32**, 97; *C.* **1900** II, 29). Bei der Oxydation von Äthylendiamin mit Sulfomonopersäure (BAMBERGER, SELIGMANN, *B.* **36**, 3831). Beim Erhitzen von Diacetalylamin $HN[CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2]_2$ und Hydroxylamin in sehr verd. Chlorwasserstoffsäure auf 90—100° (WOLFF, MARBURG, *A.* **363**, 218). Entsteht auch bei gelindem Erwärmen einer wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Trichlormilchsäure mit 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin unter stetem Zusatz von Na_2CO_3 bis zu schwach alkalischer Reaktion (PINNER, *B.* 17, 2001). Aus salzsaurem Dioxymorpholin (Syst. No. 4243) mit überschüssigem Hydroxylamin in salzsaurer Lösung bei Zimmertemperatur (WO., M., *A.* **363**, 218). Beim Kochen von Aminothiazol (Syst. No. 4272) mit überschüssigem $NH_2O\cdot HCl$ und Wasser (H., WIL., *A.* **289**, 293). — Tafeln (aus Wasser) (WIT., V. M.). Krystallisierte einmal mit $^1/_2H_2O$ (H., WIL.). F: 178°. Leicht sublimierbar. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther. Die wäßr. Lösung reagiert schwach sauer. — Spaltet beim Kochen mit Säuren Hydroxylamin ab (WIT., V. M.). Bei der elektrolytischen Reduktion in 60%iger Schwefelsäure entsteht das Sulfat einer Base $C_2H_8O_2N_2$ (Äthylendihydroxylamin?) neben Ammoniak, Glyoxal und Glyoxylsäure (?) (TAFEL, PFEFFERMANN, *B.* **35**, 1516). Liefert beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid erst ein Diacetylderivat und dann Dicyan (LACH, *B.* 17, 1573). — $AgC_2H_3O_2N_2$. Niederschlag, erhalten durch Fällen von Glyoxim mit $AgNO_3$ und NH_3 (WIT., V. M.).

Base $C_2H_8O_2N_2$ (Äthylendihydroxylamin $HO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot OH$?). *B.* Durch elektrolytische Reduktion von Glyoxim, neben Glyoxal, Ammoniak und Glyoxylsäure (?)

(Tafel, Pfeffermann, *B.* 35, 1516). — $C_2H_8O_2N_2+H_2SO_4$. Sandiges, krystallinisches Pulver; unlöslich; wird von heißem Wasser unter Abspaltung von Ammoniak zersetzt.

Bis-[disulfoäthyliden]-hydrazin, Acetaldazin-tetrasulfonsäure $C_4H_{10}O_{12}N_2S_4$ = $(HO_3S)_2CH\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot CH(SO_3H)_2$. *B.* Das Kaliumsalz $K_4C_4H_6O_{12}N_2S_4+2H_2O$ entsteht bei Einw. von Semicarbazid auf Kaliumacetaldehyddisulfonat (S. 761) (Schröter, *A.* 303, 127). — $Ba_2C_4H_6O_{12}N_2S_4+6H_2O$. Sehr wenig löslich in Wasser. — Hydrazinsalz $C_4H_{16}O_{12}N_6S_4+2H_2O$. Entsteht bei der Einw. von Hydrazinsulfat auf das Bariumsalz der Acetaldehyddisulfonsäure. Zersetzt sich bei 200° unter Gasentwicklung.

Tetrakis-chlormercuri-äthan, Acetylen-tetrakis-mercurichlorid $C_2H_2Cl_4Hg_4$ = $(HgCl)_2CH\cdot CH(HgCl)_2$. *B.* Durch Einw. heißer $10^0/_0$iger Salzsäure auf das Cyanid $(NC\cdot Hg)(Hg:)C\cdot C(:Hg)(Hg\cdot CN)$ (s. bei Oxalsäure, Syst. No. 170) (K. A. Hofmann, Eichwald, *B.* 33, 1338). — Weißes Pulver. Geht durch Kochen mit starker Salzsäure in Äthylenbis-mercurichlorid $ClHg\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HgCl$ (Syst. No. 443) über.

Verbindung $C_2H_2O_2Hg_2$ = $Hg:CH\cdot CH<_O^O>Hg$ (?) s. S. 602.

2. Dioxo-Verbindungen $C_3H_4O_2$.

1. ***Propanonal, a.β-Dioxo-propan, Acetyl-formaldehyd, Brenztraubensäurealdehyd, Methylglyoxal*** $C_3H_4O_2 = CH_3\cdot CO\cdot CHO$. *B.* Beim Erwärmen von Isonitrosoaceton (S. 763) mit verd. Schwefelsäure (v. Pechmann, *B.* 20, 3213). Man erwärmt das aus Isonitrosoaceton und Natriumdisulfit erhältliche Salz $CH_3\cdot C(OH)(SO_3Na)\cdot CH(SO_3Na)\cdot NH\cdot SO_3Na+3H_2O$ mit verdünnten Säuren (v. Pechmann, *B.* 20, 2543). Neben Aceton durch Oxydation von Mesityloxyd mit Ozon bei Gegenwart von Wasser (Harries, *B.* 36, 1934). Durch Zersetzung von Mesityloxyd-ozonid mit Wasser, neben Acetonsuperoxyd und H_2O_2 (Harries, Türk, *B.* 38, 1630). Durch mehrwöchiges Digerieren von Acetol in wäßr. Lösung mit Kupferacetat (Denis, *Am.* 38, 583). Aus Glycerinaldehyd durch Einw. von Alkalien (Wohl, *Bio. Z.* 5, 56) oder von salpetriger Säure (Neuberg, Kansky, *Bio. Z.* 20, 461). Bei der Destillation der Lösung von symmetrischem Dioxyaceton in verdünnter Schwefelsäure (Pinkus, *B.* 31, 36). Entsteht in geringer Menge bei der Einw. von Bromwasser auf Propylenglykol im Sonnenlicht (Kling, *C. r.* 129, 219). Aus ClOH und Allylen (Wittorf, Ж. 32, 113; *C.* 1900 II, 29).

Nach den im Vorhergehenden angeführten Verfahren erhält man Lösungen von Methylglyoxal (vgl. Harries, Türk, *B.* 38, 1632). Dampft man die wäßr. Lösungen im Vakuum ein, so destilliert ein beträchtlicher Teil des Methylglyoxals mit den Wasserdämpfen ab; die wäßr. Destillate hinterlassen beim nochmaligen vorsichtigen Einengen im Vakuum eine fast farblose Flüssigkeit; diese erstarrt beim Trocknen über Schwefelsäure zu einer glasigen, sehr hygroskopischen Masse, die das polymere Methylglyoxal $(C_3H_4O_2)_4$ darstellt (Harries, Türk, *B.* 38, 1632). Destilliert man die polymere Form mit Phosphorpentoxyd, so erhält man das monomere Methylglyoxal als gelbes, stechend riechendes Öl, das etwas höher als Glyoxal siedet und grüne Dämpfe bildet (H., Temme, *B.* 40, 172).

Methylglyoxal liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 100°, reichlicher beim Stehen in kalter alkalischer Lösung Milchsäure (Denis, *Am.* 38, 584). Gibt mit o-Toluylendiamin in neutraler oder schwach saurer Lösung das Methyltoluchinoxalin $CH_3\cdot C_6H_3<^{N:C\cdot CH_3}_{N:CH}$ (v. Pechmann, *B.* 20, 2544). Liefert in wäßr. Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin das Osazon $CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ (v. P., *B.* 20, 2543). Wird weder durch lebende Brauereihefe vergoren (Mayer-Karlsbad, *C.* 1907 I, 531), noch durch Acetondauerhefe gespalten (Buchner, Meisenheimer, *B.* 39, 3202; vgl. Wohl, *Z. Ang.* 20, 1169; *Bio. Z.* 5, 59). Anwendung als Farbenreagens für viele organische Verbindungen: Denigès, *C. r.* 148, 422; *Bl.* [4] 5, 649. Verhalten zu Fehlingscher Lösung: Evans, *Am.* 35, 122.

Methylglyoxal-diäthylacetal, *a.a*-Diäthoxy-*β*-oxo-propan $C_7H_{14}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. $2^0/_0$iger alkoh. Salzsäure auf Methylglyoxal (Harries, Türk, *B.* 38, 1633). Man setzt Diäthoxyessigsäurepiperidid mit Methylmagnesiumjodid in Äther um und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Eis und Salmiaklösung (Wohl, Lange, *B.* 41, 3615). — Flüssigkeit von acetonartigem Geruch und neutraler Reaktion. Kp_{12-15}: 54° bis 55° (korr.); Kp_{761}: 161,7—161,8° (korr.); D: 0,937 (W., L.). Löst sich langsam in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, wahrscheinlich unter Hydratbildung (W., L.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol das Acetal des Milchsäurealdehyds (W., L.). Polymerisiert sich bei der Einw. von Alkalien (W., L.). Gibt mit Semicarbazid in alkalischer Lösung (Natriumdicarbonat) das Monosemicarbazon $CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$

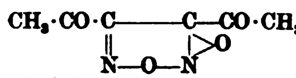
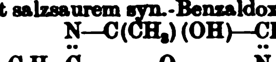
und in saurer Lösung (Natriumacetat) das Disemicarbazon $CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (W., L.).

Polymeres Methylglyoxal-diäthylacetal $(C_7H_{14}O_3)_x$. *B.* Bei der Einw. von Alkalien auf das monomolekulare Methylglyoxal-diäthylacetal (WOHL, LANGE, *B.* 41, 3617). — Kp_{16}: 158—159°.

Propanal-disulfonsäure-(2.2), *α*-**Oxo-propan-*β.β*-disulfonsäure** $C_3H_6O_7S_2 = CH_3 \cdot C(SO_3H)_2 \cdot CHO$. *B.* Aus Propionaldehyd mittels rauchender Schwefelsäure von 50% Anhydridgehalt (DELÉPINE, *C. r.* 133, 877; *Bl.* [3] 27, 10). — Spaltet sich durch Alkali in Ameisensäure und Äthandisulfonsäure-(1.1) (D.). — Kaliumsalz $K_2C_3H_4O_7S_2 + H_2O = CH_3 \cdot C(SO_3K)_2 \cdot CH(OH)_2$. Nadeln (D.).

Propanon-(2)-oxim-(1), Isonitrosoaceton $C_3H_5O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von Aceton mit Isoamylnitrit und etwas HCl (CLAISEN, *B.* 20, 252). Man läßt Acetessigsäureäthylester in wäßr. Kalilauge 24 Stunden stehen, versetzt die Lösung dann mit $NaNO_2$ und säuert mit H_2SO_4 an (V. MEYER, ZÜBLIN, *B.* 11, 695; CERESOLE, *B.* 15, 1327; CHARRIER, *G.* 37 II, 145).

Blättchen (aus Äther und Petroläther). F: 69° (PONZIO, CHARRIER, *G.* 37 II, 68 Anm; CH., *G.* 37 II, 145). Läßt sich in ganz kleinen Mengen unzersetzt destillieren (V. M., Z.). Sublimiert leicht in silberglänzenden Nadeln (TREADWELL, STEIGER, *B.* 15, 1059). Ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig (V. M., Z.). In Äther und Wasser sehr leicht löslich (V. M., Z.), in Chloroform, Benzol und CCl_4 in der Wärme mäßig, in der Kälte wenig (P., CH.; CH.), in Petroläther sehr wenig (P., CH.; CH.). Absorptionsspektrum: BALY, MARSDEN, STEWART, *Soc.* 89, 967. — Isonitrosoaceton löst sich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe (V. M., Z., *B.* 11, 696). Bildet mit trocknem Ammoniak kein Ammoniumsalz (FARMER, HANTZSCH, *B.* 32, 3105). Reagiert auf empfindliches Lackmuspapier schwach, aber noch wahrnehmbar sauer (LEY, HANTZSCH, *B.* 39, 3159). Die Bestimmung der elektrolytischen Dissoziations-Konstante für Isonitrosoaceton ergibt bei der Verseifung von Äthylacetat mittels Isonitrosoaceton-bariums k: $3{,}8 \cdot 10^{-9}$ bei 25°, aus dem Leitvermögen k: $4{,}6 \cdot 10^{-9}$ (LUNDÉN, *C.* 1907 I, 1802; *C.* 1907 II, 1400; vgl. auch: FARMER, HANTZSCH, *B.* 32, 3103; H., BARTH, *B.* 35, 225; LEY, H., *B.* 39, 3159).

Isonitrosoaceton gibt mit NO_2 in Äther Diacetylfuroxan 
(s. Syst. No. 4641) (MILLS, *Chem. N.* 88, 228). Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure oder mit Zinn und Salzsäure, mit Zinkstaub und Essigsäure (GABRIEL, PINKUS, *B.* 26, 2200), sowie bei der elektrolytischen Reduktion in verd. Schwefelsäure (AHRENS, MEISSNER, *B.* 30, 532) Aminoaceton, welches in Berührung mit Alkalien leicht in Dimethylpyrazin übergeht. Beim Einleiten von Chlor in die Chloroformlösung entsteht Chlor-isonitroso-aceton $CH_3 \cdot CO \cdot CCl:N \cdot OH$ (s. bei Brenztraubensäure Syst. No. 279) (CLAISEN, MANASSE, *A.* 274, 98). Liefert mit Salpetersäure (D: 1,4) Acetylmethylnitrolsäure $CH_3 \cdot CO \cdot C(NO_2):N \cdot OH$ (s. bei Brenztraubensäure Syst. No. 279) (BEHREND, TRYLLER, *A.* 283, 234). Liefert mit freiem Hydroxylamin Methylglyoxim (S. 764) (V. MEYER, JANNY, *B.* 15, 1166). Bei der Einw. von salzsaurem Hydroxylamin entstehen Methylglyoxim und die Verbindung $C_6H_9O_3N_3$ (s. Syst. No. 4298) (SCHOLL, *B.* 23, 3578; 30, 1287; JOVITSCHITSCH, *B.* 28, 2673; SCH., BAUMANN, *B.* 30, 1292; DIELS, SASSE, *B.* 40, 4055). Bei der Einw. von Hydrazin entsteht das Azin $CH_3 \cdot C(CH:NOH):N \cdot N:C(CH:NOH) \cdot CH_3$ (S. 765) (WOLFF, *B.* 37, 2829; PONZIO, GIOVETTI, *G.* 38 II, 124). Liefert mit $NaHSO_3$ ein in Nadeln krystallisierendes Salz $CH_3 \cdot C(OH)(SO_3Na) \cdot CH(SO_3Na) \cdot NH \cdot SO_3Na + 3H_2O$, das beim Erwärmen mit Salzsäure in Methylglyoxal, $NaHSO_3$, Na_2SO_4 und $NH_4 \cdot HSO_3$ zerfällt (v. PECHMANN, *B.* 20, 2542). Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 140° in Ammoniak, Ameisensäure und Essigsäure (TREADWELL, STEIGER, *B.* 15, 1059). — Isonitrosoaceton vereinigt sich mit 2 Mol.-Gew. Äthylmercaptan in Äther bei Behandlung mit trockner Salzsäure zu einem Mercaptol (gelbrotes Öl), während die O-Alkyläther des Isonitrosoacetons mit 3 Mol.-Gew. Äthylmercaptan unter Bildung von Verbindungen der Konstitution $CH_3 \cdot C(S \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH(S \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot OR$ reagieren (POSNER, *B.* 32, 1241, 1246). Mit Benzaldehyd und Natronlauge entsteht Isonitroso-benzalaceton $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH:N \cdot OH$ (MILLS, *Chem. N.* 88, 237; HARRIES, M., *A.* 330, 248). Gibt mit salzsaurem syn.-Benzaldoxim in Methylalkohol das 4-Oxy-4-methyl-6-phenyl-oxdiazin (1.2.5)  (s. Syst. No. 4511) (DIELS, SASSE, *B.* 40, 4056). Wird durch Erwärmen mit Acetylchlorid in Acetylcyanid $CH_3 \cdot CO \cdot CN$ umgewandelt (CLAISEN, MANASSE, *B.* 20, 2196). Liefert mit 1 Mol.-Gew. Semicarbazid das Semicarbazon $CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH:N \cdot OH$, mit 2 Mol.-Gew. Semicarbazid Brenztraubensäurealdehyd-disemicarbazon $CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH(:N \cdot$

$NH\cdot CO\cdot NH_2$) (RUPE, KESSLER, *B.* **42**, 4718). Gibt mit Anilin Isonitrosoaceton-anil $CH_3\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH:N\cdot OH$ (HOLLEMAN, *R.* **10**, 223). Mit o-Toluylendiamin in neutraler oder schwach saurer Lösung entsteht das Methyltoluchinoxalin $CH_3\cdot C_6H_3\left\langle\begin{array}{l} N:C\cdot CH_3 \\ N:CH \end{array}\right.$ (v. PECHMANN, *B.* **20**, 2544). Liefert beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung das Osazon $CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ (v. P., *B.* **20**, 2543). Gibt in Natronlauge mit Benzoldiazoniumchlorid α-Oximino-β-oxo-α-phenyl-propan $C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot CH_3$; analoge Verbindungen entstehen mit anderen Diazoniumverbindungen (BORSCHE, *B.* **40**, 739). Wird ein äquimolekulares Gemisch von Isonitrosoaceton und Acetessigester mit Zinkstaub und Eisessig reduziert, so entsteht das Pyrrolderivat $\begin{array}{l} C_2H_5\cdot O\cdot OC\cdot C\text{------}C\cdot CH_3 \\ \qquad\quad CH_3\cdot C\text{—}NH\text{—}CH \end{array}$ (KNORR, LANGE, *B.* **35**, 3001).

Eisenoxydulsulfat bewirkt in einer alkalischen Isonitrosoacetonlösung eine intensive Blaufärbung (WHITELEY, *Soc.* **83**, 43). Isonitrosoaceton gibt mit Phenol und konz. Schwefelsäure eine gelbe Lösung (V. MEYER, ZÜBLIN, *B.* **11**, 696).

$AgC_3H_4O_2N$. Goldgelber Niederschlag (TREADWELL, STEIGER, *B.* **15**, 1059).

Methyläther des Isonitrosoacetons $C_4H_7O_2N = CH_3\cdot CO\cdot CH:N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man trägt 1 Mol.-Gew. Isonitrosoaceton in die Lösung von 1 Atom-Gew. Natrium in dem zehnfachen Gewicht absoluten Alkohols ein, gibt überschüssiges Methyljodid hinzu und kocht 4—5 Minuten lang; dann wird die Hälfte des Alkohols abdestilliert und der Rückstand mit Wasser destilliert; das Destillat schüttelt man mit Äther aus, entwässert die ätherische Lösung über Na_2SO_4 und fraktioniert (CERESOLE, *B.* **16**, 833). — Bleibt bei —15° flüssig. Siedet unter spurenweiser Zersetzung bei 115—116°. Wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkalien und Säuren (außer H_2SO_4). Mit Alkohol mischbar. Die wäßr. Lösung gibt mit sehr wenig Eisenchlorid erst beim Aufkochen eine intensiv braunrote Färbung. Rauchende Jodwasserstoffsäure reagiert sehr lebhaft unter Abscheidung von Jod.

Äthyläther des Isonitrosoacetons $C_5H_9O_2N = CH_3\cdot CO\cdot CH:N\cdot O\cdot C_2H_5$. Flüssig. Kp: 130°. Leichter als Wasser (CERESOLE, *B.* **16**, 834). Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 160—180° C_2H_5Cl, NH_4Cl und andere Produkte.

Propandioxim-(1.2), Methylglyoxaldioxim, Acetoximsäure, Methylglyoxim $C_3H_6O_2N_2 = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von asymm. Dichloraceton oder von Isonitrosoaceton mit Hydroxylaminlösung; man läßt 24 Stunden kalt stehen, säuert dann mit HCl an und schüttelt mit Äther aus (V. MEYER, JANNY, *B.* **15**, 1165); die Reaktion erfolgt auch, wenn man nicht freies Hydroxylamin anwendet, sondern eine mit H_2SO_4 übersättigte Lösung desselben (TREADWELL, WESTENBERGER, *B.* **15**, 2787). Aus 20 g Triazoaceton in 300 ccm Wasser mittels 32 g Hydroxylaminsulfat in 150 ccm Wasser (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **93**, 84). Aus dem Azin des Isonitrosoacetons (s. S. 765) durch siedende verd. Salzsäure (BETTI, *G.* **34** I, 206). — *Darst.* Entsteht neben wenig Chloracetoxim bei allmählichem Eintragen von 1 Mol.-Gew. Chloraceton in die mit 2 Mol.-Gew. Na_2CO_3 versetzte wäßr. Lösung von 3 Mol.-Gew. $NH_2O\cdot HCl$ (HANTZSCH, WILD, *A.* **289**, 293; SCHOLL, MATTHAIOPOULOS, *B.* **29**, 1553). Man gibt zu 1 Mol.-Gew. Isonitrosoaceton in 3 Mol.-Gew. 30%iger Natronlauge allmählich die berechnete Menge salzsauren Hydroxylamins in wenig Wasser unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung (CHARRIER, *G.* **37** II, 146). — Prismen (aus Alkohol). F: 153° (V. M., J.), 156° (H., W.; CH.), 157° (F., F.). Sublimiert leicht in Nadeln (H., W.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und in lauwarmem Wasser (V. M., J.). Wird von Alkalien sehr leicht ohne Färbung gelöst (V. M., J.). — Bei der Einw. von Untersalpetersäure auf die ätherische Lösung entsteht eine Verbindung $C_3H_3O_5N_3$ (s. u.) neben anderen Produkten (SCHOLL, *B.* **23**, 3501). Bei der elektrolytischen Reduktion entstehen Ammoniak und Propylenglykol (TAFEL, PFEFFERMANN, *B.* **35**, 1518). Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure salzsaures Hydroxylamin (V. M., J.). — $AgC_3H_5O_2N_2$. Niederschlag. In Wasser etwas löslich (V. M., J., *B.* **15**, 1166).

Verbindung $C_3H_3O_5N_3$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 15 g Methylglyoxim in 280 g absol. Äther mit 12 g Untersalpetersäure; man läßt 12 Stunden stehen, verdunstet dann vorsichtig auf dem Wasserbade, löst den Rückstand in Äther und verdunstet die mit Natron gewaschene Lösung (SCHOLL, *B.* **23**, 3501). — Nädelchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 107—108°. Unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther.

Oxim des Isonitrosoaceton-methyläthers $C_4H_8O_2N_2 = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH:N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Isonitrosoacetonmethyläther durch die berechnete Menge von Soda und Hydroxylaminhydrochlorid in wäßr. Alkohol (CHARRIER, *G.* **37** II, 147). — Nadeln (aus Petroläther). F: 73°. Schwer löslich in kaltem, sehr leicht in warmem Petroläther.

Nitroaceton $C_3H_5O_3N = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot NO_2$ bezw. $CH_3\cdot CO\cdot CH:NO_2H$ s. S. 661.

Azin des Isonitrosoacetons $C_6H_{10}O_2N_4$ = HO·N:CH·C(CH₃):N·N:C(CH₃)·CH:N·OH. Zur Konstitution vgl.: WOLFF, *B.* **37**, 2829. — *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Isonitrosoaceton in 20%/₀-iger Natronlauge durch 1 Mol.-Gew. gepulvertes Hydrazinsulfat (PONZIO, GIOVETTI, *G.* **38** II, 124). Man vermischt 13 g Acetessigester mit etwas Wasser, fügt 100 ccm n-Natronlauge hinzu und darauf die konz. Lösung von 6,9 g Natriumnitrit; nach 12 Stunden tropft man 200 ccm n-Salzsäure hinzu und versetzt, sobald die Flüssigkeit sauer ist, sofort mit der gesättigten Lösung von 6,5 g Hydrazinsulfat (BETTI, *G.* **34** I, 202). — Weiße Blättchen (aus Alkohol oder Wasser); F: 221° (Zers.) (P., G.). Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol); F: 228° (Zers.); gibt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt unter geringer Zersetzung ein farbloses Sublimat, das aus Alkohol wieder in gelben Nadeln krystallisiert (B.). Löslich in Alkohol und in Wasser, sonst meist unlöslich (B.; P., G.). Löslich in Alkalien (B.; P., G.). — Liefert beim Kochen mit sehr verd. Salzsäure Aceton, Isonitrosoaceton und Methylglyoxim (B., *G.* **34** I, 206). Gibt in Natronlauge mit Benzoldiazoniumchlorid das Azin des Isonitrosophenylacetons C_6H_5·C(:N·OH)·C(CH₃):N·N:C(CH₃)·C(:N·OH)·C_6H_5 (P., G., *G.* **38** II, 125). — $Na_2C_6H_8O_2N_4$. Krystalle (aus Alkohol) (B., *G.* **34** I, 204).

Verbindung $C_6H_{10}O_5Hg_4$ = $O<\genfrac{}{}{0pt}{}{Hg}{Hg}>$CH·C(CH₃)(OH)·O·C(CH₃)(OH)·CH$<\genfrac{}{}{0pt}{}{Hg}{Hg}>$O. *B.* Man erhitzt Aceton mit Mercuriacetat auf 100° und zersetzt das entstandene essigsaure Salz (s. u.) mit 10%/₀iger Kalilauge (SAND, GENSSLER, *B.* **36**, 3702). — Weiß. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in verd. Salzsäure und in Kaliumcyanidlösung.

Salze $C_6H_{10}O_3Hg_4Ac_4$ = (AcHg)₂CH·C(CH₃)(OH)·O·C(CH₃)(OH)·CH(HgAc)₂. Salzsaures Salz $C_6H_{10}O_3Hg_4Cl_4$. Niederschlag. Unlöslich (SAND, GENSSLER, *B.* **36**, 3703). — Essigsaures Salz $C_{14}H_{22}O_{11}Hg_4$ s. bei Essigsäure Syst. No. 158. — Oxalsaures Salz $C_{10}H_{10}O_{11}Hg_4$ s. bei Oxalsäure Syst. No. 170.

β.β-Bis-äthylsulfon-α-oximino-propan, Bis-äthylsulfon-isonitrosoaceton, „Nitrososulfonal" $C_7H_{15}O_5NS_2$ = CH₃·C(SO₂·C₂H₅)₂·CH:N·OH. *B.* Isonitrosoacetondiäthylmercaptol (aus Isonitrosoaceton und Äthylmercaptan) wird in Chloroformlösung mit kalt gesättigter, überschüssiger Permanganatlösung und etwas Eisessig kräftig geschüttelt (POSNER, *B.* **32**, 1246). — Sechsseitige, wahrscheinlich rhombisch-hemimorphe Tafeln. F: 104° bis 105° (korr.). Ziemlich leicht löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Alkohol, schwer in Wasser.

α.β.β-Tris-äthylsulfon-α-methoxylamino-propan $C_{10}H_{23}O_7NS_3$ = CH₃·C(SO₂·C₂H₅)₂·CH(SO₂·C₂H₅)·NH·O·CH₃. *B.* Das Reaktionsprodukt von Äthylmercaptan auf Isonitrosoacetonmethyläther wird in Chloroformlösung mit kalt gesättigter, überschüssiger Permanganatlösung und etwas Eisessig kräftig geschüttelt (POSNER, *B.* **32**, 1247). — Farblose, anscheinend trikline Tafeln (aus Alkohol). F: 72° (korr.).

α.β.β-Tris-äthylsulfon-α-äthoxylamino-propan $C_{11}H_{25}O_7NS_3$ = CH₃·C(SO₂·C₂H₅)₂·CH(SO₂·C₂H₅)·NH·O·C₂H₅. *B.* Analog dem α.β.β-Trisäthylsulfon-α-methoxylamino-propan (s. o.) aus Isonitrosoacetonäthyläther (POSNER, *B.* **32**, 1248). — Krystalle (aus Alkohol + Wasser). F: 76° (korr.). Leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser. — Wird durch Kochen mit Salzsäure nicht gespalten.

2. ***Propandial, α.γ-Dioxo-propan, Malondialdehyd*** $C_3H_4O_2$ = OHC·CH₂·CHO bezw. ***β-Oxy-acrolein*** HO·CH:CH·CHO. *B.* Die wäßrige Lösung wird bei Zers. des β-Äthoxyacroleindiäthylacetals C_2H_5·O·CH:CH·CH(O·C₂H₅)₂ durch Wasser erhalten (CLAISEN, *B.* **36**, 3668). — Nur in wäßr. Lösung bekannt. Diese reagiert stark sauer und wird durch Eisenchlorid intensiv rot gefärbt. — Gibt mit Benzoldiazoniumacetat C_6H_5·NH·N:C(CHO)₂.

2-Chlor-propandial, β-Chlor-α.γ-dioxo-propan, Chlormalondialdehyd $C_3H_3O_2Cl$ = OHC·CHCl·CHO. *B.* Aus dem Monoanil des Chlormalondialdehyds mittels 30%/₀iger Kalilauge (DIECKMANN, PLATZ, *B.* **37**, 4643). Aus dem Äthoxyacroleindiäthylacetal C_2H_5·O·CH:CH·CH(O·C₂H₅)₂ durch Einw. von Chlor in Tetrachlorkohlenstofflösung (D., P., *B.* **37**, 4643 Anm. 1). — Nadeln (aus Chloroform oder Benzol und Aceton). F: 144° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton; schwer in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ligroin. — Die wäßr. Lösung rötet blaues Lackmuspapier und wird durch Eisenchlorid intensiv violettrot gefärbt. Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Wird durch Kochen mit Wasser kaum, mit verd. Alkali langsam angegriffen. Gibt mit Phenylhydrazin 4-Chlor-1-phenyl-pyrazol (D., P., *B.* **37**, 4644). Gibt mit Benzoldiazoniumchlorid α-Chlor-glyoxalphenylhydrazon C_6H_5·NH·N:CCl·CHO (D., P., *B.* **38**,

2987). — Natriumsalz. Blättchen. Leicht löslich in Wasser (D., P., *B.* 37, 4644). — Kaliumsalz. Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und in überschüssiger Kalilauge (D., P.). — Kupfersalz. Grüne Krystalle (D., P.).

2-Brom-propandial, β-Brom-α.γ-dioxo-propan, Brommalondialdehyd $C_3H_3O_2Br$ = OHC·CHBr·CHO. *B.* Aus dem Monoanil des Brommalondialdehyds mittels 30%iger Kalilauge (DIECKMANN, PLATZ, *B.* 37, 4639, 4646). Aus β-Äthoxy-acroleindiäthylacetal und Brom in CCl_4 (D., P., *B.* 37, 4646). Bei der Einw. von Brom im Sonnenlicht auf Methyl-β.γ-dibromallyl-äther (LESPIEAU, *C. r.* 133, 538). — Krystalle. F: 140° (L.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, siedendem Benzol, kaltem Wasser (L.). — Gibt mit Phenylhydrazin in siedender alkoh. Lösung 4-Brom-1-phenyl-pyrazol (L.).

2-Nitro-propandial, β-Nitro-α.γ-dioxo-propan, Nitromalondialdehyd $C_3H_3O_4N$ = OHC·CH(NO_2)·CHO. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf Mucobromsäure in verdünntem Alkohol bei ca. 50° entsteht das Natriumsalz (HILL, SANGER, *B.* 15, 1906; HI., TORREY, *Am.* 22, 89). Der freie Aldehyd entsteht aus dem Silbersalz durch Einw. von HCl in trocknem Äther (HI., T., *Am.* 22, 98). — Kleine Prismen aus Äther. F: 50—51° (HI., T.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol; ziemlich leicht in Ligroin (HI., T.). — Zersetzt sich in wäßr. Lösung unter Bildung von Ameisensäure und Trinitrobenzol (HI., T.). Das Natriumsalz gibt mit Hydrazinsulfat einen roten Niederschlag, aus welchem durch Erwärmen mit Salzsäure 4-Nitro-pyrazol gebildet wird (HI., T.). Gibt in alkalischer Lösung mit Aceton p-Nitrophenol (HI., T., *Am.* 22, 109), mit Methyl-benzylketon 5-Nitro-2-oxy-biphenyl (HI., HALE, *B.* 33, 1241; *Am.* 33, 8), mit Acetonylaceton Methyl-[5-nitro-2-oxy-benzyl]-keton (HALE, ROBERTSON, *Am.* 39, 685), mit Methyl-[5-nitro-2-oxy-benzyl]-keton 5.5′-Dinitro-2.2′-dioxy-biphenyl (HA., R.). Kondensiert sich in alkal. Lösung mit Ketonsäuren zu Nitrooxysäuren der Benzolreihe, so mit Acetessigester zu 5-Nitro-salicylsäure (HI., *Am.* 24, 9). — $NaC_3H_2O_4N+H_2O$ (= $Na\bar{A}+H_2O$). Dünne Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (HI., S., *B.* 15, 1906; HI., T., *Am.* 22, 95). Scheint in reinem Zustande farblos zu sein. — $K\bar{A}+H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (HI., S.). Verpufft beim Erhitzen. — $Cu\bar{A}_2$. Nädelchen (HI., S.). — $Ag\bar{A}$. Kleine Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser (HI., S.). — $Ca\bar{A}_2+4H_2O$. Prismen. Sehr wenig löslich in Wasser (HI., S.). — $Ba\bar{A}_2+5H_2O$ (HI., S.). — $Pb\bar{A}_2+4H_2O$. Tafeln (HI., S.).

Nitromalondialdehyddioxim $C_3H_5O_4N_3$ = HO·N:CH·CH(NO_2)·CH:N·OH. *B.* Aus Natriumnitromalondialdehyd und Hydroxylamin in alkalischer Lösung entsteht das Natriumsalz (HILL, TORREY, *Am.* 22, 107). — Das freie Dioxim ist nicht bekannt, aber in wäßr. Lösung kurze Zeit existenzfähig (HILL, HALE, *Am.* 29, 261). Gibt man Salzsäure in geringem Überschuß zur wäßr. Suspension des Natriumsalzes, so fällt ein gelber, krystallinischer Niederschlag, der schnell in β-Nitro-isoxazol übergeht (HI., HA.). Wird eine wäßr. Lösung des Natriumsalzes durch Salzsäure genau neutralisiert, so löst sich die ursprüngliche gelbe Fällung wieder; die Lösung enthält dann β-Nitro-isoxazol und nach einigem Stehen Fulminursäure und eine Verbindung $C_3H_3O_3N_3$ vom Schmelzpunkt 128—140° (HI., HA.). — $NaC_3H_4O_4N_3$. Hellgelbe Prismen oder sechsseitige Tafeln. Schwer löslich in Wasser (HI., T.). — $Na_2C_3H_3O_4N_3$. Gelber krystallinischer Niederschlag (HI., HA.). — $AgC_3H_4O_4N_3$. Hellgelber mikrokrystalliner Niederschlag (HI., T.). — $Ag_2C_3H_3O_4N_3$. Gelber Niederschlag. Schwärzt sich schnell am Licht (HI., HA.).

Verbindung $C_3H_3O_3N_3$. *B.* In geringer Menge aus Nitromalondialdehyddioxim durch freiwillige Zersetzung in wäßr. Lösung (HILL, HALE, *Am.* 29, 261). Aus den Salzen des Nitromalonaldoximnitrils durch HCl (HI., HA., *Am.* 29, 268). Aus β-Nitro-isoxazol und Hydroxylamin, neben Fulminursäure (HI., HA., *Am.* 29, 268). — Nadeln. Beginnt bei 110° sich zu zersetzen. Schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 128° und 140° unter Zersetzung. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln und kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser. — Löslich in Alkalicarbonaten unter Bildung von fulminursauren Salzen. Geht auch beim Kochen mit Wasser in Fulminursäure über.

α.α.γ.γ-Tetrakis-äthylsulfon-propan $C_{11}H_{24}O_8S_4$ = $CH_2[CH(SO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus Bis-äthylsulfon-methan und Formaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von etwas Piperidin oder Diäthylamin (KÖTZ, *B.* 33, 1123). — F: 154°. Schwer löslich in Alkohol. — Wird durch mehrstündiges Erhitzen mit 15—20%iger Natronlauge im Rohr auf 100° in Formaldehyd und Bis-äthylsulfon-methan gespalten. Bei der Behandlung mit CH_3I und NaOH entsteht Sulfonal.

α.α.γ.γ-Tetrakis-propylsulfon-propan $C_{15}H_{32}O_8S_4$ = $CH_2[CH(SO_2\cdot C_3H_7)_2]_2$. *B.* Aus Bis-propylsulfon-methan und Formaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von etwas Piperidin oder Diäthylamin (KÖTZ, *B.* 33, 1124). — F: 156—157°.

α.α.γ.γ-Tetrakis-isopropylsulfon-propan $C_{15}H_{32}O_8S_4 = CH_2[CH(SO_2\cdot C_3H_7)_2]_2$. F: 129,5° (Kötz, *B.* 33, 1124).

3. Dioxo-Verbindungen $C_4H_6O_2$.

1. ***Butanon-(3)-al-(1), α.γ-Dioxo-butan, Acetessigaldehyd, Formyl-aceton*** $C_4H_6O_2 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CHO$ bezw. ***Oxymethylenaceton*** $CH_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot OH$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Versetzen eines stark gekühlten Gemenges von 1 Mol.-Gew. alkoholfreiem Natriumäthylat oder einfacher Natrium (Claisen, Roosen, *A.* 278, 274) und 10 Tln. absol. Äther mit 1 Mol.-Gew. Aceton und 1 Mol.-Gew. Ameisensäureäthylester; man läßt 12 Stunden stehen und saugt das ausgeschiedene Salz ab (Claisen, Stylos, *B.* 21, 1144; vgl. Höchster Farbw. D. R. P. 45367; *Frdl.* II, 546). — Der freie Aldehyd ist nicht existenzfähig. Versucht man ihn aus dem Natriumsalz durch Essigsäure in Freiheit zu setzen, so erhält man 1.3.5-Triacetylbenzol $C_6H_3(CO\cdot CH_3)_3$ (Cl., St., *B.* 21, 1145). Das Natriumsalz gibt mit salzsaurem Hydroxylamin in Wasser bei 0° „Oxymethylenaceton-sesquioxim" $C_8H_{12}O_3N_2$ (s. u.) (Claisen, Hori, *B.* 24, 139; Cl., *B.* 42, 59). Läßt man auf das Natriumsalz salzsaures Hydroxylamin in Gegenwart starker Salzsäure einwirken, so erhält man ein Gemisch von viel α- und wenig γ-Methylisoxazol (Syst. No. 4192) (Claisen, *B.* 25, 1787; 36, 3673 Anm.; 42, 64). Das Natriumsalz gibt in Wasser mit Hydrazinacetat oder Hydrazinhydrat und etwas Eisessig 3-Methylpyrazol (Syst. No. 3465) (v. Rothenburg, *B.* 27, 955; *J. pr.* [2] 52, 49). Mit salzsaurem Semicarbazid in Eisessig entsteht das Bis-semicarbazon $CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (Syst. No. 209) (Wallach, *A.* 329, 131), mit Phenylhydrazin in Eisessig 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol und 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol (Cl., Roosen, *B.* 24, 1890; *A.* 278, 274; vgl. Cl., St., *B.* 21, 1147). — Das Natriumsalz gibt in Alkohol und Essigsäure mit Eisenchlorid eine dunkelgelbrote Färbung (Cl., St., *B.* 21, 1145). — Natriumsalz. In Wasser sehr löslich (Cl., St., *B.* 21, 1145). — $Cu(C_4H_5O_2)_2$. *B.* Aus der konz. wäßr. Lösung des Natriumsalzes mittels Kupferacetats (Cl., St., *B.* 21, 1144). Hellblaue Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, siedendem Benzol und Äther, schwerer in Ligroin.

„Oxymethylenaceton-sesquioxim" $C_8H_{12}O_3N_2$. Die Konstitution ist unbekannt (Claisen, *B.* 42, 64 Anm.). *B.* Man versetzt eine Lösung von (40 g) rohem Natriumacetessigaldehyd in (60 ccm) Wasser bei 0° mit einer Lösung von (26 g) Hydroxylaminhydrochlorid und läßt das Ganze einige Tage über Schwefelsäure stehen (Claisen, Hori, *B.* 24, 139). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 174° (Cl., H.). Schwer löslich in Wasser, Äther, Benzol, Chloroform, Ligroin, ziemlich löslich in siedendem Alkohol (Cl., H.). — Liefert beim Erwärmen mit konz. Salzsäure vorwiegend γ-Methylisoxazol (Syst. No. 4192), mit sehr verd., halbnormaler Salzsäure α-Methylisoxazol (Syst. No. 4192) (Claisen, *B.* 42, 64).

2. ***Butandial, α.δ-Dioxo-butan, Bernsteinsäuredialdehyd, Succindialdehyd*** $C_4H_6O_2 = OHC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Aus Succindialdehyd-tetramethylacetal durch Erwärmen mit 6 Tln. 2%iger Salzsäure auf 80°, Neutralisieren mit Natriumdicarbonat, Abscheiden des Aldehyds durch Calciumchlorid und Ausäthern (Harries, *C.* 1901 II, 307). Durch Verseifung des Succindialdehyd-tetraäthylacetals mittels verd. Schwefelsäure (Wohl, Schweitzer, *B.* 39, 892). Bei der Einw. von salpetriger Säure auf Succindialdoxim (H., *B.* 34, 1494). Beim Kochen des Hexadien-(1.5)-diozonids mit Wasser, neben Bernsteinsäure (H., Türk, *A.* 343, 361). Beim Kochen von Cyclooctadien-(1.5)-diozonid mit Wasser (H., *B.* 41, 674).

Darst. Man behandelt eine Aufschlämmung von 20 g Succindialdoxim in 30 g Wasser unter Kühlung mit den nitrosen Gasen, die man aus Arsenik und Salpetersäure von der Dichte 1,3 (Harries, Hohenemser, *B.* 41, 255 Anm. 4) erhält, solange noch weiße Blasen von Stickstoffoxydul gebildet werden, neutralisiert die Lösung dann mit Calciumcarbonat, filtriert, engt das Filtrat im Kohlensäurestrom zuerst bei 30° im Vakuum auf 15 ccm ein, wechselt dann die Vorlage und destilliert schnell bis 120° aus einem Ölbade. Der zuletzt übergehende Anteil gibt bei nochmaliger Fraktionierung ca. 7 g glasigen Succindialdehyd; aus dem ersten Vorlauf lassen sich durch vorsichtiges Fraktionieren noch ca. 1—2 g gewinnen (Harries, *B.* 35, 1183; Ha., Krützfeld, *B.* 39, 3671).

Nach dem vorstehenden Verfahren wird der Succindialdehyd zunächst stets in einer glasigen, polymeren Form erhalten.

Man erhält aus der glasigen Form den monomeren Succindialdehyd $C_4H_6O_2$, wenn man sie zunächst unter gewöhnlichem Druck destilliert, den bis 169° übergehenden Vorlauf verwirft und die zwischen 169° und 171° übergehenden Anteile wiederholt im Vakuum destilliert (H., Hohenemser, *B.* 41, 256).

Eigenschaften des monomolekularen Succindialdehyds. Leicht bewegliche Flüssigkeit von stechendem und zugleich süßlichem Geruch. Siedet unter gewöhnlichem Druck bei

169—170° unter geringer Zersetzung (HA., Ho., *B.* **41**, 256). Kp_9: 56,5°; D^{18}_4: 1,069; n^{18}_α: 1,42409; n^{18}_D: 1,42617; n^{18}_γ: 1,43754 (HA., *B.* **41**, 910). Änderung der Brechungsindices mit der Temperatur: HA., Ho., *B.* **41**, 258. Molekulardispersion: HARRIES, *B.* **41**, 910. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln. Dielektrizitätskonstante: HA., Ho., *B.* **41**, 259. Hält sich in trocknem Zustande im gut verschlossenen Gefäß längere Zeit dünnflüssig (HA., Ho., *B.* **41**, 256). Polymerisiert sich beim Stehen, sowie unter dem Einfluß von wenig Wasser zu der glasigen Form (HA., Ho., *B.* **41**, 256). Die Dämpfe wirken stark ätzend auf die Haut (HA., *B.* **34**, 1495).

Chemisches Verhalten des Succindialdehyds. Die polymeren Formen des Succindialdehyds gehen beim Erhitzen in die monomolekulare über (HARRIES, *B.* **35**, 1184). Der polymere (glasige) Dialdehyd reagiert in Lösungen chemisch monomolekular (HA., *B.* **35**, 1186). Succindialdehyd ist gegen verdünnte Säuren in der Kälte beständig; konz. Säuren bewirken Zersetzung unter Braunfärbung (HA., *B.* **34**, 1496). Ist gegen Alkalien sehr unbeständig (HA., *B.* **34**, 1496). FEHLINGsche Lösung wird in der Kälte reduziert (HA., *C.* **1901** II, 307; *B.* **34**, 1495). Fuchsinschweflige Säure wird intensiv blau gefärbt (HA., *B.* **34**, 1495). Succindialdehyd wird durch Kaliumpermanganat völlig zerstört (HA., *B.* **35**, 1187). Wird in wäßr. Lösung durch salpetrige Säure zu Bernsteinsäure oxydiert (HA., KRÜTZFELD, *B.* **39**, 3671). Bei der Oxydation mit konz. Salpetersäure entsteht Oxalsäure; hierbei tritt ein flockiges, in Wasser unlösliches Zwischenprodukt $HO_2C\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$ (?) auf (HA., *B.* **35**, 1187). Succindialdehyd gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Äther Tetramethylenglykol (HA., *B.* **35**, 1187). Gibt mit Brom in Chloroform in Gegenwart von Calciumcarbonat Dibromsuccindialdehyd (HA., KR., *B.* **39**, 3675). Gibt beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 180° Furan, beim Erhitzen mit der doppelten Menge Phosphortrisulfid Thiophen (HA., *B.* **34**, 1496). Beim Kochen mit Ammoniak und Essigsäure entsteht Pyrrol (HA., *C.* **1901** II, 308; *B.* **34**, 1496). Gibt mit salzsaurem Formiminomethyläther und Methylalkohol Succindialdehyd-bis-dimethylacetal (HA., *B.* **34**, 1496; **35**, 1186). Liefert in wäßr. Lösung mit Semicarbazid Succindialdehyd-bis-semicarbazon (HA., KR., *B.* **39**, 3671). Mit salzsaurem o-Phenylendiamin und Kaliumacetat in wäßr. Lösung entsteht eine amorphe Verbindung $C_{16}H_{16}N_4$ (s. bei o-Phenylendiamin, Syst. No. 1746) (HA., KR., *B.* **39**, 3673). Gibt mit essigsaurem Phenylhydrazin in wäßr. oder alkoh. Lösung Succindialdehyd-bis-phenylhydrazon (HA., *B.* **34**, 1497).

Glasige Form des Succindialdehyds. (Ist mindestens fünffach molekular.) Zähklebrige Masse von stark beißendem Geruch. Schmilzt zunächst beim Erwärmen unter gewöhnlichem Druck, wird dann bei 65° dünnflüssig und siedet schließlich unter Übergang in die monomolekulare Form bei 169° (HARRIES, *B.* **35**, 1185; HA., HOHENEMSER, *B.* **41**, 256). D^{19}: 1,23 (HA., *B.* **35**, 1187). Leicht löslich in heißem Alkohol; schwer in Wasser, Äther, Benzol (HA., *B.* **34**, 1495) und Eisessig unter Übergang in die monomolekulare Form (HA., *B.* **35**, 1186). n^{19}_D: 1,48744 (HA., *B.* **35**, 1187); n^{18}_D: 1,47947; n^{20}_D: 1,47849 (HA., Ho., *B.* **41**, 258). Änderung der Brechungsindices mit der Temperatur: HA., Ho., *B.* **41**, 258. Dielektrizitätskonstante: HA., Ho., *B.* **41**, 259.

Feste, bei 64° schmelzende Form des Succindialdehyds. *B.* Durch Eintropfen der geschmolzenen glasigen Form in Wasser von 50° (HARRIES, *B.* **35**, 1189). — Krystalldrusen. F: 64°.

Feste, zwischen 130° und 140° schmelzende Form des Succindialdehyds. *B.* Beim Abdunsten einer Benzollösung des Succindialdehyds (HA., *B.* **35**, 1189). — Nadeln. Schmilzt zwischen 130° und 140°.

Amorphe Form des Succindialdehyds, Parasuccinaldehyd. *B.* Durch Stehenlassen einer Aceton-Lösung des Succindialdehyds mit wasserfreier Oxalsäure (HA., *B.* **35**, 1189). — Weißes Pulver. Zersetzt sich bei 90—100°. Sehr wenig löslich; geht beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Salzsäure teilweise in die monomolekulare Form über.

Succindialdehyd-bis-dimethylacetal $C_8H_{18}O_4 = (CH_3\cdot O)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Succindialdehyd und salzsaurem Formiminomethyläther in Methylalkohol (HARRIES, *B.* **34**, 1496). Aus Succindialdoxim durch methylalkoh. Salzsäure, neben anderen Produkten (HA., *C.* **1901** II, 307; *B.* **34**, 1491). — Öl von acetalartigem Geruch. Kp_{772}: 201—202°; Kp_{22}: 99°; Kp_{13}: 89°; D^{19}: 0,9897 (HA., *B.* **35**, 1187). Leicht flüchtig mit Wasser-, Alkohol- und Äther-Dämpfen (HA., *C.* **1901** II, 308). Leicht löslich in Wasser. n^{20}_D: 1,41555 (HA., *B.* **35**, 1187). — Geht beim Stehen mit $^1/_{10}$ n-Salzsäure in Succindialdehyd über.

Succindialdehyd-bis-diäthylacetal $C_{12}H_{26}O_4 = (C_2H_5\cdot O)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Succinaldehyd und salzsaurem Formiminoäthyläther in Äthylalkohol (HARRIES, *B.* **35**. 1187). Durch Elektrolyse des β.β-diäthoxypropionsauren Kaliums unter gleichzeitigem Einleiten von CO_2 (WOHL, SCHWEITZER, *B.* **39**, 891). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{20}: 116°; Kp_{35}: 137°; Kp_{760}: 210—215° (Zers.) (HA., *B.* **35**, 1187).

Succindialdehyd-di-schwefligsäure $C_4H_{10}O_8S_2$ = HO·SO·O·CH(OH)·CH_2·CH_2·CH(OH)·O·SO·OH. — Natriumsalz, Succindialdehyd-bis-natriumdisulfit $Na_2C_4H_8O_8S_2$. *B.* Beim Eintropfen von geschmolzenem glasigen Succindialdehyd in Natriumdisulfitlösung (HARRIES, *B.* **34**, 1496). Nadeln (aus 60%igem Alkohol).

Methyläther des Succindialdehyd-monoxims $C_6H_9O_2N$ = OHC·CH_2·CH_2·CH:N·O·CH_3. *B.* Aus $(CH_3·O)_2$CH·CH_2·CH_2·CH:N·O·CH_3 (s. u.) durch längere Einw. von $^1/_{10}$ n-Salzsäure (HARRIES, *B.* **34**, 1493). — Öl. Kp_{16}: 67°. Leicht löslich in Wasser.

Succindialdehyd-dimethylacetal-oximmethyläther $C_7H_{15}O_3N$ = $(CH_3·O)_2$CH·CH_2·CH_2·CH:N·O·CH_3. *B.* Aus dem Dimethyläther des Succindialdoxims (s. u.) mittels methylalkoh. Salzsäure (HARRIES, *B.* **34**, 1493). — Öl von acetalartigem Geruch. Kp_{760}: 180° bis 200°; Kp_{16}: 84—86°. Löslich in 6 Teilen heißen Wassers. — Ist gegen Alkalien sehr beständig. Reduziert FEHLINGsche Lösung erst nach dem Verseifen mit Salzsäure. Beim Stehen mit $^1/_{10}$ n-Salzsäure entsteht der Methyläther des Succindialdehyd-monoxims OHC·CH_2·CH_2·CH:N·O·CH_3 (s. o.).

Butan-dioxim-(1.4), Succindialdehyd-dioxim, Succindialdoxim $C_4H_8O_2N_2$ = HO·N:CH·CH_2·CH_2·CH:N·OH. *B.* Beim Kochen einer Lösung von Pyrrol und salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol mit Na_2CO_3 (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* **17**, 534; CIAMICIAN, ZANETTI, *B.* **22**, 1969; vgl. auch HARRIES, *B.* **35**, 1184). Aus N-Äthylpyrrol und Hydroxylamin (CIAMICIAN, ZANETTI, *B.* **23**, 1788). — *Darst.* Man verdünnt 33,5 g Pyrrol mit $^1/_2$ Liter Alkohol und kocht unter Zusatz von 70—72 g Hydroxylamin-Hydrochlorid und 53 g Na_2CO_3 (WILLSTÄTTER, HEUBNER, *B.* **40**, 3871). — Prismen (aus Wasser). F: 173° (C., Z., *B.* **22**, 1969), 171° (W., H.). Ziemlich löslich in heißem Alkohol und heißem Wasser. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol (C., Z., *B.* **22**, 1969) oder mit Natriumamalgam in Alkohol 1.4-Diaminobutan (W., H.). Gibt mit salpetriger Säure Succindialdehyd (HARRIES, *B.* **34**, 1494). Liefert beim Kochen mit Kalilauge Ammoniak und Bernsteinsäure (vgl. HA., *B.* **34**, 1496). Durch Einw. von methylalkoholischer Salzsäure entsteht Succindialdehyd-bis-dimethylacetal neben einem Iminoäther $(CH_3·O)_2$CH·CH_2·CH_2·C(:NH)·O·CH_3 (HARRIES, *C.* 1901 II, 307; *B.* **34**, 1488). Gibt beim Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 210° Succindialdehyd-bis-phenylhydrazon (C., Z., *B.* **22**, 1974).

Succindialdoxim-dimethyläther $C_6H_{12}O_2N_2$ = CH_3·O·N:CH·CH_2·CH_2·CH:N·O·CH_3. *B.* Aus Succindialdoxim und Methyljodid in Natriummethylat-Lösung (HARRIES, *B.* **34**, 1493). — Dickes braunes Öl. Zersetzt sich beim Destillieren im Vakuum. — Spaltet beim Stehen mit methylalkoholischer Salzsäure α-Methylhydroxylamin ab unter Bildung von $(CH_3·O)_2$CH·CH_2·CH_2·CH:N·O·CH_3.

2.3-Dibrom-butandial, symm. Dibrom-succindialdehyd $C_4H_4O_2Br_2$ = OHC·CHBr·CHBr·CHO. *B.* Aus Succindialdehyd in Chloroform durch Brom in Chloroform in Gegenwart von Calciumacetat im Sonnenlicht (HARRIES, KRÜTZFELD, *B.* **39**, 3675). — Man erhält eine gelbe zähflüssige Modifikation. Löst man diese in Eisessig unter schwachem Erwärmen und fällt nach dem Erkalten mit Wasser, so scheidet sich die monomolekulare Modifikation krystallinisch aus. Diese sintert von 50° an, schmilzt unscharf bei 75°, ist leicht löslich in Eisessig, Methylalkohol, Alkohol, Chloroform, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther. Sie geht in der Wärme in eine zähflüssige Modifikation über, die FEHLINGsche Lösung in der Kälte reduziert. Spaltet mit Phenylhydrazin leicht Bromwasserstoff ab.

Dibromsuccindialdehyd-bis-dimethylacetal $C_8H_{16}O_4Br_2$ = $(CH_3·O)_2$CH·CHBr·CHBr·$CH(O·CH_3)_2$. *B.* Aus Succindialdehyd-bis-dimethylacetal und Brom in Gegenwart von Calciumcarbonat im Sonnenlicht (HARRIES, KRÜTZFELD, *B.* **39**, 3675). — Öl. $D^{17,5}$: 1,764. Leicht löslich in Alkohol und Äther; unlöslich in Wasser. $n_D^{17,5}$: 1,50326. Spaltet bei der Destillation auch im Vakuum Bromwasserstoff ab.

3. ***Butandion, β.γ-Dioxo-butan, Diacetyl*** $C_4H_6O_2$ = CH_3·CO·CO·CH_3. *V.* Im Vorlaufe aus finnländischem Kienöl (ASCHAN, *Z. Ang.* **20**, 1814). Im Sadebaumöl (SCHIMMEL & Co., *C.* 1900 II, 970; 1903 I, 1086). Im Destillationswasser des Vetiver-Öles und einiger anderer ätherischer Öle (SCH. & Co., *C.* 1900 I, 907). In den Destillationswässern des Irisöls (SCH. & Co., *C.* 1909 I, 22). In den Destillationswässern des Bay-Öls (SCH. & Co., *C.* 1901 I, 1007).

B. Aus Isonitroso-methyl-aceton CH_3·CO·C(:N·OH)·CH_3 durch Reaktion mit $NaHSO_3$-Lösung in der Kälte und darauffolgende Spaltung mit warmer verdünnter Schwefelsäure (v. PECHMANN, *B.* **20**, 3163). Beim Kochen von Isonitroso-methyl-aceton mit verd. Schwefelsäure (v. P., *B.* **20**, 3213; **21**, 1411). Aus Isonitroso-methyl-aceton durch Einw. von Salpetrigsäureanhydrid oder Nitrosylsulfat (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] **31**, 1169). Bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,38) auf Methyläthylcarbinol, neben etwas 1.1-Dinitroäthan (PONZIO,

G. 31 I, 403). Beim Erwärmen von Methyläthylketon mit Salpetersäure (D: 1,38) (Fileti, Ponzio, *G.* 25 I, 238). Bei allmählichem Eintragen einer wäßr. Lösung von 1,5 Tln. $K_2Cr_2O_7$ in die siedende Lösung von 1 Tl. Tetrinsäure (s. Syst. No. 2475) in 8 Tln. verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. Schwefelsäure und 3 Vol. Wasser) (Wolff, *A.* 288, 27). Beim Destillieren von Ketipinsäure $HO_2C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$ für sich oder mit verd. Schwefelsäure (Fittig, Daimler, Keller, *A.* 249, 200). Beim Kochen von β-Isonitroso-lävulinsäure mit verd. Schwefelsäure (Thal, *B.* 25, 1723). Läßt sich (mit geringer Ausbeute) aus Acetaldehyd erhalten, indem man das Phenylhydrazon desselben durch Stehenlassen in essigsaurer Lösung oder Oxydation mit HgO in Diacetylosazon $CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$ überführt und letzteres mit konz. Salzsäure destilliert (v. Pechmann, *B.* 31, 2124). Aus Oxalester und Methylmagnesiumjodid mittels der Grignardschen Reaktion (Gattermann, Maffezzoli, *B.* 36, 4153). Man setzt Vinylidenoxanilid $\begin{matrix}CO\cdot N(C_6H_5)\\ \vdots \\ CO\cdot N(C_6H_5)\end{matrix}\Big\rangle C:CH_2$ mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid in Äther um und zerlegt das Reaktionsprodukt mit eiskaltem, schwefelsäurehaltigem Wasser (Tschugajew, *B.* 40, 186). Bei der Elektrolyse wäßr. Lösungen von brenztraubensaurem Kalium (Hofer, *B.* 33, 653).

Darst. Man läßt 100 g Methylacetessigester 12 Stunden lang mit $1^3/_4$ Liter Wasser und 280 g Natronlauge (von 20%) in einem 5 Liter fassenden Kolben stehen, fügt 50 g $NaNO_2$ (von 98%) hinzu und versetzt dann unter Kühlung auf 0° allmählich mit 700—800 ccm Schwefelsäure, indem man gleichzeitig einen Luftstrom hindurchsaugt, übersättigt die Lösung mit Natronlauge und fügt darauf Schwefelsäure bis zur eben auftretenden sauren Reaktion hinzu. Man teilt die gesamte Flüssigkeit in 2 Tle., versetzt jede der beiden Hälften mit Natron bis zur deutlichen Gelbfärbung und dann mit je 150 g krystallisierter Soda und destilliert rasch die Hälfte der Flüssigkeit ab. Den Rückstand neutralisiert man mit verd. Schwefelsäure, verdünnt dann die Lösung mit Wasser bis zum Vol. von ca. 1,75 Liter, fügt darauf 250 g konz. Schwefelsäure hinzu und destilliert, bis eine Probe des Destillats beim Erwärmen mit Natronlauge nicht mehr braun gefärbt wird. Man vereinigt die beiden Destillate, fügt $^1/_7$ des Gewichts an konz. Schwefelsäure hinzu und destilliert. Das zuerst Übergehende wird noch mehrmals unter Zusatz von NaCl destilliert (v. Pechmann, *B.* 24, 3954). — Man versetzt 850 ccm Methyläthylketon mit 30 ccm Salzsäure (D: 1,19) und tropft innerhalb $1^1/_2$ Stunden bei etwa 50° 1 Liter Amylnitrit hinzu. Darauf schüttelt man mit etwa 2 Liter einer verd. Natronlauge aus. Je $^1/_2$ Liter der abgehobenen alkalischen Lösung wird mit 1 Liter Wasser verdünnt und mit ca. 400 ccm 25%iger Schwefelsäure neutralisiert; dann fügt man noch 300 ccm konz. Schwefelsäure hinzu und destilliert von dem Gemisch im Dampfstrom 2 Liter über. Von den vereinigten Destillaten werden je 3 Liter mit 200 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und von neuem destilliert. Dieses Mal fängt man von jedem Ansatz jedoch nur 1 Liter auf; je drei dieser Kondensate werden vereinigt und nach Zugabe von 150 ccm konz. Schwefelsäure von neuem destilliert. Man fängt 200 ccm der destillierenden Lösung in einem vorgelegten Scheidetrichter auf, trennt das direkt sich abscheidende Diacetyl von der wäßr. Lösung und destilliert weitere 500 ccm ab. Die vom Diacetyl abgehobenen wäßr. Lösungen werden mit dem letzten Destillat vereinigt, die Flüssigkeit mit Kochsalz gesättigt, abermals destilliert und ca. 300 ccm aufgefangen. Das Diacetyl wird wiederum abgehoben und der Nachlauf in der gleichen Weise destilliert. Schließlich wird das Diacetyl mit Calciumchlorid getrocknet und rektifiziert (Diels, Stephan, *B.* 40, 4336).

Gelbgrüne, chinonartig riechende Flüssigkeit, deren Dämpfe die Farbe des Chlors besitzen. Kp: 87,5—88° (Fittig, Daimler, Keller, *A.* 249, 202). $D^{12,5}_4$: 0,98311 (Nasini, Anderlini, *G.* 24 I, 161); $D^{12,5}_4$: 0,9808 (Brühl, *J. pr.* [2] 50, 140); D^{22}: 0,9734 (F., D., K.). Löslich in etwas weniger als 4 Tln. Wasser von gewöhnlicher Temp.; mit Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar (F., D., K.). n_α: 1,39303; n_D: 1,39517; n_β: 1,40101 (N., A., *G.* 24 I, 161). $n^{12,5}_\alpha$: 1,39105; $n^{12,5}_D$: 1,39331; $n^{12,5}_\beta$: 1,39897 (Br., *J. pr.* [2] 50, 140). Absorptionsspektrum: Baly, Stewart, *Soc.* 89, 503. Molekulare Verbrennungswärme für flüssiges Diacetyl bei konstantem Volum: 503,7 Cal. (Landrieu, *C. r.* 142, 581). Diacetyl zeigt elektrische Luminescenz: Kauffmann, *B.* 35, 477.

Bei der Reduktion des Diacetyls durch Zinkstaub und verdünnte Schwefelsäure in der Kälte entstehen Dimethylketol $CH_3\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ und die Verbindung $CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO\cdot CH_3$; erstere Verbindung bildet das einzige Produkt, wenn man in der Siedehitze reduziert; ausschließlich letztere Verbindung wird durch Zinkstaub und Essigsäure in der Kälte erhalten (v. Pechmann, *B.* 21, 1421; 22, 2214; v. P., Dahl, *B.* 23, 2421). Bei der Reduktion mittels Wasserstoffs in Gegenwart von Nickel bei 140—150° entsteht ein Gemisch aus nahezu gleichen Teilen Dimethylketol und Dimethyläthylenglykol (Sabatier, Mailhe, *C. r.* 144, 1086; *A. ch.* [8] 16, 80). Mit Hydroxylamin entsteht Dimethylglyoxim (s. S. 772) (Fittig, Daimler, Keller, *A.* 249, 204). Einw. von Hydrazin: Curtius, Thun, *J. pr.* [2] 44, 174, 175. Verbindet sich leicht mit sauren schwefligsauren Alkalien (v. P., *B.* 20, 3164; F., D., K., *A.* 249, 202). Polymerisiert sich bei längerer Einw. eiskalter konz.

Salzsäure teilweise zum trimolekularen Diacetyl (s. u.) (DIELS, JOST, *B.* **35**, 3293). Liefert mit konz. wäßr. Ammoniak α.β.μ-Trimethylglyoxalin (v. PECHMANN, *B.* **21**, 1415). Liefert bei vorsichtigem Zusatz von Kalilauge 3-Methylheptanol-(3)-trion-(2.4.5), das durch Erwärmen mit überschüssigem Alkali in p-Xylochinon übergeht (v. P., *B.* **21**, 1419; v. P., WEDEKIND, *B.* **28**, 1845). Gibt mit wäßr. Blausäure die Verbindung $NC\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CN$ (FITTIG, DAIMLER, KELLER, *A.* **249**, 208). Verbindet sich mit Oxalester bei Gegenwart von Natriumäthylat zum Octantetron-(2.4.5.7)-disäure-(1.8)-diäthylester $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (DIELS, *B.* **36**, 957). Mit Monomethylharnstoff in Alkohol bei Gegenwart von HCl entsteht Dimethylacetylen-N.N'-dimethyldiurein $C_8H_{14}O_2N_4$ (s. Syst. No. 4132) (BILTZ, *B.* **40**, 4811). Diacetyl liefert mit Anilin in Alkohol das Dianil $C_6H_5\cdot N{:}C(CH_3)\cdot C(CH_3){:}N\cdot C_6H_5$ (v. PECHMANN, *B.* **21**, 1415). Bei der Reaktion mit Anilin und Benzaldehyd in Eisessig auf dem Wasserbade entsteht das Dianil des Dicinnamoyls $C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot C({:}N\cdot C_6H_5)\cdot C({:}N\cdot C_6H_5)\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_5$ (BORSCHE, TITSINGH, *B.* **42**, 4287). Mit essigsaurem o-Toluylendiamin in wäßr. Lösung entsteht das Dimethyltoluchinoxalin $\begin{matrix}H_3C\cdot C=N\\ \vdots\\ H_3C\cdot C=N\end{matrix}\!\!>\!C_6H_3\cdot CH_3$ (v. P., *B.* **21**, 1415). β-Phenyl-hydroxylamin liefert mit 1 Mol. Diacetyl eine Verbindung $C_{10}H_{13}O_2N$, mit 2 Mol. Diacetyl eine Verbindung $C_{14}H_{19}O_4N$ (SCHEIBER, WOLF, *A.* **357**, 43); mit p-Tolyl-hydroxylamin entsteht bei Zimmertemperatur eine Verbindung $C_{15}H_{21}O_4N$ vom Schmelzpunkt 106° und bei 0° eine Verbindung $C_{15}H_{21}O_4N$ vom Schmelzpunkt 132° (SCH., W., *A.* **357**, 45); Benzylhydroxylamin gibt eine Verbindung $C_{11}H_{15}O_2N$ (SCH., W., *A.* **357**, 40). Diacetyl liefert mit Phenylhydrazin nacheinander das Monophenylhydrazon und das Bis-phenylhydrazon (v. P., *B.* **21**, 1413). Mit Methylmagnesiumjodid entsteht eine krystallinische Doppelverbindung, welche bei der Zerlegung mit Wasser Pinakon gibt (ZELINSKY, *B.* **35**, 2138).

Trimolekulares Diacetyl $C_{12}H_{18}O_6$. *B.* Durch mehrtägige Einw. eiskalter konz. Salzsäure auf monomolekulares Diacetyl (DIELS, JOST, *B.* **35**, 3293). — Irisierende Prismen (aus Wasser oder Petroläther). F: 105°. Siedet bei 280° unter 757 mm Druck und wird hierbei teilweise in monomolekulares Diacetyl gespalten. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig; löslich in 15 Tln. siedenden Wassers. Die wäßr. Lösung schmeckt bitter. — Ist gegen Alkalien sehr beständig. Wird von Säuren leicht in Diacetyl, Essigsäure und andere Produkte gespalten. Konz. Salpetersäure oxydiert zu Oxalsäure. Die Reduktion mit Natriumamalgam und Wasser gibt p-Xylohydrochinon, ein Keton $C_8H_{14}O$ (Trimethylcyclopentanon?) (vgl. D., J., *B.* **36**, 954) und andere Produkte. Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin entsteht Diacetylosazon.

Acetylderivat $C_{14}H_{20}O_7 = C_{12}H_{17}O_5(O\cdot CO\cdot CH_3)$. *B.* Durch Kochen von trimolekularem Diacetyl mit Essigsäureanhydrid (D., J., *B.* **35**, 3294). — Irisierende Krystalle (aus Methylalkohol). F: 93°. Sehr wenig löslich in Wasser, sonst leicht.

Carbanilsäureester $C_{19}H_{23}O_7N = C_{12}H_{17}O_5(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)$. *B.* Durch Erhitzen von trimolekularem Diacetyl mit Phenylisocyanat in wasserfreiem Benzol auf 150 (D., J., *B.* **35**, 3295). — Krystalle mit 1 Mol. Benzol (aus Ligroin + Benzol). F: 86°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, heißem Benzol; kaum löslich in Wasser. Wird durch 8-stdg. Erhitzen auf 110° benzolfrei und krystallisiert dann aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 132°.

Oxim $C_{12}H_{19}O_6N = C_{12}H_{18}O_5({:}N\cdot OH)$. Nadeln (aus Wasser). F: 174—175° (korr.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol; ziemlich schwer in Benzol, Chloroform (D., J., *B.* **35**, 3296).

p-Nitrophenylhydrazon $C_{18}H_{23}O_7N_3 = C_{12}H_{18}O_5({:}N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 200° (korr.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, kaum in Wasser und Äther (D., J., *B.* **35**, 3296).

Semicarbazon $C_{13}H_{21}O_6N_3 = C_{12}H_{18}O_5({:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)$. Krystalle (aus Alkohol). F: 238°. Ziemlich löslich in Alkohol, Chloroform, schwer in Wasser, Äther (D., J., *B.* **35**, 3297).

Semicarbazon des Acetylderivates $C_{15}H_{23}O_7N_3 = C_{12}H_{17}O_4(O\cdot CO\cdot CH_3)({:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)$. Krystalle (aus Wasser). F: 206° (korr.) (D., J., *B.* **35**, 3297).

Keton $C_8H_{14}O$ (Trimethyl-cyclopentanon?) aus trimolekularem Diacetyl. *B.* Durch Reduktion von 20 g trimolekularem Diacetyl, das mit 200 ccm Wasser übergossen ist, mit $^3/_4$ bis 1 kg $2^1/_2{}^0/_0$igem Natriumamalgam und mehrstündiges Schütteln des bei 165° bis 175° siedenden Teiles des Rohproduktes mit $40^0/_0$iger Disulfitlösung; die in kleinen Mengen aus Wasser in Blättchen erhältliche Disulfitverbindung liefert beim Einleiten von Wasserdampf in ihre Pottasche-Suspension das freie Keton (D., J., *B.* **35**, 3298; **36**, 955). — Flüssigkeit von starkem Pfefferminzgeruch und kühlendem Geschmack. Kp_{760}: 169—170° (korr.). D^{22}: 0,8889. Ziemlich schwer löslich in Wasser, sonst leicht löslich. n_D^{22}: 1,43587.

p-Nitrophenylhydrazon $C_{14}H_{19}O_2N_3 = C_8H_{14}({:}N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)$. *B.* Durch kurzes Erwärmen des Ketons $C_8H_{14}O$ mit p-Nitrophenylhydrazin in Eisessig auf etwa 60° (D., J.,

B. 36, 957). — Gelbe Krystalle (aus wenig Essigester). F: 168°. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in 50%iger Essigsäure und warmem Alkohol, sehr wenig in siedendem Wasser.

Semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = C_8H_{14}(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)$. Blättchen (aus Methylalkohol). F: 198° (korr.) (D., J., *B.* 35, 3298).

Butanon-(3)-oxim-(2), Diacetylmonoxim, Isonitroso-methyläthylketon, α-Isonitroso-α-methyl-aceton $C_4H_7O_2N = CH_3\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyläthylketon und Salpetrigsäureanhydrid (Behrend, Tryller, *A.* 283, 244). Aus Methyläthylketon, Amylnitrit und Salzsäure (Kalischer, *B.* 28, 1518). Aus Methyläthylketon, Amylnitrit und wäßr.-alkoh. Natronlauge (Claisen, *B.* 38, 696). Man verseift Methylacetessigsäureäthylester mit überschüssiger wäßr. Kalilauge, gibt KNO_2 hinzu und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an (V. Meyer, Züblin, *B.* 11, 322; vgl. ferner: Cerresole, *B.* 15, 1871; Bouveault, Locquin, *Bl.* [3] 31, 1161; Locquin, *Bl.* [3] 31, 1165). Beim Schmelzen von β-Isonitroso-lävulinsäure (Thal, *B.* 25, 1720). — *Darst.* Man mischt 850 ccm Methyläthylketon mit 30 ccm konz. Salzsäure, läßt unter ständigem Umrühren innerhalb $1^1/_2$ Stunden 1 Liter Amylnitrit bei etwa 50° zutropfen, gibt zu dem Gemische 800 g Eis und 800 g 33%iger Natronlauge, hebt nach halbstündigem Schütteln den Amylalkohol ab, äthert den Rest desselben aus und säuert die alkal. Lösung mit verd. Schwefelsäure an, wobei man die Temperatur durch Einwerfen von Eis nicht über +10° steigen läßt. Den ausgeschiedenen Krystallbrei wäscht man mit wenig Wasser und schmilzt ihn auf dem Wasserbade. Nach dem Erstarren läßt sich das Oxim als Krystallkuchen von der Mutterlauge abheben (Diels, Jost, *B.* 35, 3292). — Prismen (aus Chloroform); Blätter (aus Wasser). F: 74°; Kp: 185—186° (korr.) (V. M., Z.). Kp_3: 83° (Locquin, *Bl.* [3] 31, 1165). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, weniger in Wasser (V. M., Z.). Absorptionsspektrum: Baly, Marsden, Stewart, *Soc.* 89, 968. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe (V. M., Z., *B.* 11, 323). — Wird in alkal. Lösung durch rotes Blutlaugensalz in der Kälte zu Essigsäure und salpetriger Säure oxydiert (Gutknecht, *B.* 12, 2290). Bei der Einw. von N_2O_4 entstehen Diacetyl, 1.1-Dinitro-äthan und ein gelbes Öl, welches bei der Zers. Essigsäure und 1.1-Dinitro-äthan liefert (Ponzio, *G.* 27 I, 279). Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure das salzsaure γ-Amino-β-oxo-butan (Künne, *B.* 28, 2036). Behandelt man die Lösung nach erfolgter Reduktion mit Alkalien, so geht das Aminooxobutan in Tetramethylpyrazin $N\!\!<\!\!\begin{smallmatrix}C(CH_3):C(CH_3)\\C(CH_3)\cdot C(CH_3)\end{smallmatrix}\!\!>\!\!N$ über (Gutknecht, *B.* 12, 2291; 13, 1116; Treadwell, *B.* 14, 1469; E. Braun, V. Meyer, *B.* 21, 1948; E. Br., *B.* 22, 559). Wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Diacetyl und Hydroxylamin gespalten (v. Pechmann, *B.* 20, 3213; vgl. Schramm, *B.* 16, 177). Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure im Rohr auf 140° unter Bildung von Ammoniak und Essigsäure (Gutknecht, *B.* 12, 2291). Gibt beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff das Hydrochlorid des 4-Oxy-3.4.6-trimethyl-oxdiazins-(1.2.5) (s. Syst. No. 4507); diese Base entsteht auch durch Einw. von Acetaldoxim neben Acetaldehyd und Dimethylglyoxim (Diels, van der Leeden, *B.* 38, 3363). Bildet beim Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin und Benzaldehyd, sowie beim Stehen mit Benzaldoxim-hydrochlorid in methylalkoholischer Lösung 4-Oxy-3.4-dimethyl-6-phenyl-oxdiazin-(1.2.5) (s. Syst. No. 4511) (D., van der L., *B.* 38, 3367). Liefert bei der Einw. von Harnstoff in konz. alkoh. Lösung in Gegenwart von konz. Schwefelsäure oder konz. Salzsäure ein Gemisch von Diacetyldioxim und Dimethylacetylendiurein $C_6H_{10}O_2N_4$ (Syst. No. 4132) (Biltz, *B.* 41, 1882). Gibt mit Semicarbazid in Wasser das Diacetyl-oxim-semicarbazon (Biltz, *B.* 41, 1884). — Diacetyl-monoxim färbt sich mit Phenol und konz. Schwefelsäure intensiv rot (V. Meyer, Züblin, *B.* 11, 324). Mit Anilin erhält man auf Zusatz von Essigsäure eine feurig-saffraninrote Lösung (V. M., Z.). — Über ein unbeständiges Silbersalz vgl. Cerresole, *B.* 16, 836.

Diacetyl-monoximmethyläther $C_5H_9O_2N = CH_3\cdot CO\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_3)\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Isonitroso-methyläthylketon mit CH_3I und Natriumäthylat-Lösung (Cerresole, *B.* 16, 834). Aus Isonitroso-methyläthylketon mittels Dimethylsulfats und Natronlauge (Diels, Stern, *B.* 40, 1624). — Flüssig. Kp: 125° (C.). Gibt mit Oxalsäurediäthylester in Äther in Gegenwart von alkoholfreiem Natriumalkoholat die Verbindung $CH_3\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, in Gegenwart einer alkoh. Lösung von Natriumalkoholat die Verbindung $CH_3\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$ (D., St.). Liefert mit Benzaldehyd und Natronlauge die Verbindung $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_3)\cdot CH_3$ (D., St.). Gibt mit Methylmagnesiumjodid in Äther den Trimethylketoloximmethyläther $(CH_3)_2C(OH)\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_3)\cdot CH_3$ (Diels, ter Meer, *B.* 42, 1941).

Butan-dioxim-(2.3), Diacetyldioxim, Dimethylglyoxim $C_4H_8O_2N_2 = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.3-Dichlorbutanon $CH_3\cdot CO\cdot CCl_2\cdot CH_3$ und Hydroxylamin (Vladesco, *Bl.* [3] 6, 830; Faworski, Desbout, *J. pr.* [2] 51, 550). Aus Diacetyl, salzsaurem Hydroxylamin und Soda (Fittig, Daimler, Keller, *A.* 249, 204). Beim Behandeln von Isonitroso-methyläthylketon mit salzsaurem Hydroxylamin (Schramm, *B.* 16,

180). Neben Oxy-trimethyloxdiazin und Acetaldehyd aus Diacetylmonoxim und käuflichem Acetaldoxim (DIELS, VAN DER LEEDEN, *B.* 38, 3366). Beim Behandeln von Dimethylfuroxan $C_4H_6O_2N_2$ (s. Syst. No. 4621) mit Zinkstaub und alkoholischer Essigsäure (RIMINI, *G.* 25 II, 267). — *Darst.* Man gibt zu einer Lösung von 850 ccm Methyläthylketon in 30 ccm Salzsäure (D: 1,19) unter lebhaftem Turbinieren bei 40—50° allmählich 1000 ccm Amylnitrit, schüttelt nach Zusatz von 800 g Eis mit 378 g NaOH in 800 ccm Wasser $^1/_2$ Stunde, befreit die wäßr. Lösung durch Abheben und Ausäthern von Amylalkohol, erwärmt mit Hydroxylamin-Hydrochlorid und säuert mit Essigsäure an (GANDARIN, *J. pr.* [2] 77, 414; vgl. BILTZ, *Fr.* 48, 164). Man läßt 100 g Methylacetessigester mit einer Lösung von 60 g Natriumhydroxyd in 1500 ccm Wasser über Nacht stehen, gibt dann 50 g Natriumnitrit, sowie etwas Methylorange bis zur deutlichen Gelbfärbung hinzu und versetzt unter Rühren und Eiskühlung allmählich mit 20%iger Schwefelsäure, bis die Farbe der Lösung in rosarot umschlägt; nach 2—3-stündigem Stehen in Eiswasser schüttelt man etwa fünfmal mit Äther aus, vereinigt die Auszüge, destilliert den Äther ab und erwärmt den Rückstand mit einer Lösung von 80 g technischem Hydroxylamin-Hydrochlorid und 35 g Natriumhydroxyd in 30 ccm Wasser 2—3 Stunden auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten saugt man ab, wäscht mit Wasser und läßt an der Luft trocknen (TSCHUGAJEW, *B.* 38, 2522 Anm. 2). — Krystalle (aus wäßr. Alkohol). Schmilzt unter teilweiser Sublimation bei 234° (WOLFF, *A.* 288, 27; PONZIO, *G.* 31 I, 403), bei 234,5° (F., D., K., *A.* 249, 204). Für ein sublimiertes Präparat fand BILTZ (*B.* 41, 1882) den Schmelzpunkt 245—246° (korr.). Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol und Äther (F., D., K.). Absorptionsspektrum: BALY, STEWART, *Soc.* 89, 503. Gibt noch mit äußerst verd. Lösungen von Nickelsalzen einen scharlachroten Niederschlag (TSCHUGAJEW, *B.* 38, 2521). Färbt infolge Bildung innerer Komplexsalze Metallbeizen an (WERNER, *B.* 41, 1068). — Durch Einw. von Stickstofftetroxyd in Äther entsteht Dimethylfuroxan $C_4H_6O_2N_2$ (SCHOLL, *B.* 23, 3499; vgl. WIELAND, SEMPER, *A.* 358, 44). Beim Erhitzen mit Ammoniak auf 160° entsteht Dimethylfurazan $C_4H_6ON_2$ (s. Syst. No. 4488) (WOLFF, *B.* 28, 70). — Verwendung zur quantitativen Bestimmung von Nickel: TSCHUGAJEW, *B.* 38, 2520; *Z. a. Ch.* 46, 145; *C. r.* 145, 679, 1246; KRAUT, *Z. Ang.* 19, 1793; BRUNCK, *Z. Ang.* 20, 834, 1844; WDOWISZEWSKI, *C.* 1908 II, 445; BILTZ, *B.* 41, 1883; PRETTNER, *Ch. Z.* 33, 396.

Verbindung von Dimethylglyoxim mit Glykol $C_4H_8O_2N_2 + {}^1/_2C_2H_6O_2$ (PETRENKO-KRITSCHENKO, KASANEZKI, *B.* 33, 856).

Komplexe Salze des Dimethylglyoxims, „Dimethylglyoximine" (vgl. TSCHUGAJEW, *Z. a. Ch.* 46, 147). Zur Konstitution s. TSCH., *Z. a. Ch.* 46, 165.

Kupferdimethylglyoximin $Cu(C_4H_7O_2N_2)_2$. Fast schwarze Prismen. In den meisten Solvenzien mit dunkelbrauner Farbe löslich (TSCHUGAJEW, *Z. a. Ch.* 46, 157).

Kobaltinitroaquodimethylglyoximin $Co(C_4H_7O_2N_2)_2(NO_2) + H_2O$. *B.* Durch Erwärmen von Kobaltidinitrodimethylglyoximinsäure in Wasser (TSCH., *B.* 41, 2232). Dunkelbraune Krystalle (aus essigsäurehaltigem Wasser).

Kobaltidinitrodimethylglyoximinsäure $Co(C_4H_7O_2N_2)_2(NO_2) + HNO_2 + H_2O$ = $[Co(NO_2)_2(C_4H_7O_2N_2)_2]H + H_2O$. *B.* Das Natriumsalz entsteht durch Erwärmen von Natriumkobaltihexanitrit $Na_3[Co(NO_2)_6]$ mit Dimethylglyoxim in Wasser; aus der 5—10%igen Lösung des Natriumsalzes gewinnt man die freie Säure durch Zersetzen mit Salzsäure (TSCH., *B.* 41, 2227, 2230). Täfelchen oder Prismen. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Wasser. Rötet Lackmus und zersetzt Carbonate. Im festen Zustande an der Luft ziemlich beständig. Zersetzt sich in geschlossenen Gefäßen, schneller bei 100—110°, unter Entweichen von Wasser und HNO_2. In wäßr. Lösung erfolgt allmählich, schnell beim Erhitzen, Abscheidung von HNO_2 unter Bildung von Kobaltinitroaquodimethylglyoximin (TSCH., *B.* 41, 2232). — $Co(C_4H_7O_2N_2)_2(NO_2) + NH_4 \cdot NO_2 + H_2O$. Bräunlichgelbe Nädelchen aus heißem Wasser. Verliert das Krystallwasser bei 100° (TSCH., *B.* 41, 2230).

Kobaltiamminchlorodimethylglyoximin $Co(C_4H_7O_2N_2)_2Cl + NH_3$ = $[Co(NH_3)Cl(C_4H_7O_2N_2)_2]$. Dunkelbraune, in Wasser schwer lösliche Nädelchen oder Prismen. Besitzt fast kein elektrisches Leitvermögen (TSCH., *B.* 39, 2694). — $Co(C_4H_7O_2N_2)_2Br + NH_3$. Rötlichbraune Nadeln aus essigsäurehaltigem Wasser. Nichtelektrolyt (TSCH., *B.* 40, 3499). — $Co(C_4H_7O_2N_2)_2I + NH_3$. Dunkelbraune Nadeln. Elektrische Leitfähigkeit: TSCH., *B.* 40, 3501. — $Co(C_4H_7O_2N_2)_2(NO_2) + NH_3$. Gelbbraune Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. Besitzt fast kein elektrisches Leitvermögen (TSCH., *B.* 39, 2697).

Kobaltidiammindimethylglyoximinchlorid $Co(C_4H_7O_2N_2)_2Cl + 2NH_3 + 5H_2O$ = $[Co(NH_3)_2(C_4H_7O_2N_2)_2]Cl + 5H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Ist ein Elektrolyt (TSCH., *Z. a. Ch.* 46, 160; *B.* 39, 2693). — $Co(C_4H_7O_2N_2)_2I + 2NH_3$. Bräunlichgelbe Krystalle aus viel heißem Wasser. Ist ein Elektrolyt (TSCH., *B.* 40, 3501). — $[Co(C_4H_7O_2N_2)_2]_2(SO_4) + 4NH_3 + 9(?)H_2O$. Gelbliche Tafeln (aus verd. Alkohol) (TSCH., *Z. a. Ch.* 46, 164). — $Co(C_4H_7O_2N_2)_2(NO_3) + 2NH_3$. Gelbliche Nadeln oder Prismen (aus Wasser) (TSCH., *Z. a. Ch.* 46, 163).

Nickeldimethylglyoximin $Ni(C_4H_7O_2N_2)_2$. *B.* Man fügt zur heiß gesättigten alkoh. Lösung von Nickelacetat (1 Mol.-Gew.) eine ebensolche Lösung von Dimethylglyoxim (TSCH.,

Z. a. Ch. **46**, 144). Rote Nädelchen. Sublimierbar (Tsch.). Sehr wenig löslich (Tsch.). Zersetzt sich beim Erhitzen auf etwa 310° explosionsartig (Biltz, *B.* **41**, 1883). Wird von Alkalien, NH_3 und von H_2S nicht zersetzt (Tsch.). — Literatur betreffs der Benutzung für qualitative und quantitative Ermittelung von Nickel s. S. 773.

Monomethyläther des Dimethylglyoxims $C_5H_{10}O_2N_2 = CH_3\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_3)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus $CH_3\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$, salzsaurem Hydroxylamin und Na_2CO_3 in Alkohol (Charrier, *G.* **37** II, 147). — Nadeln (aus Petroläther). F: 104°. Sehr wenig löslich in kaltem, schwer in warmem Petroläther.

Dimethylazläthan $C_4H_6N_2 = \begin{matrix} CH_3\cdot C:N \\ \vdots \quad \vdots \\ CH_3\cdot C:N \end{matrix}$ s. Syst. No. 3466.

Dimethylbishydrazimethylen $C_4H_{10}N_4 = \begin{matrix} NH \\ \vdots \\ NH \end{matrix}\!\!>C(CH_3)\cdot C(CH_3)\!<\!\!\begin{matrix} NH \\ \vdots \\ NH \end{matrix}$ s. Syst. No. 4012.

1.4-Dichlor-butandion-(2.3), *a.δ*-**Dichlor-β.γ-dioxo-butan, symm. Dichlordiacetyl** $C_4H_4O_2Cl_2 = CH_2Cl\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch direkte Chlorierung des Diacetyls in CS_2 oder Chloroform (Keller, Maas, *C.* **1898** I, 24). — Gelbliche Schuppen. F: 124,5°. Löslich in CS_2, Chloroform, siedendem Petroleumäther und warmem Benzol.

1.1.4.4-Tetrachlor-butandion-(2.3), *a.a.δ.δ*-**Tetrachlor-β.γ-dioxo-butan, symm. Tetrachlordiacetyl** $C_4H_2O_2Cl_4 = CHCl_2\cdot CO\cdot CO\cdot CHCl_2$. *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben Oxalsäure und symm. Tetrachloraceton, beim Behandeln von Chloranilsäure mit $KClO_3$ + HCl (Levy, Jedlicka, *A.* **249**, 93; L., Witte, *A.* **254**, 86). — Große, grünlichgelbe, monokline (Fock, *A.* **249**, 93) Tafeln (aus Äther). F: 83—84° (L., J.). Siedet unter geringer Zersetzung bei 204—206° unter 713 mm (L., J.). Die Dämpfe sind gelbgrün, riechen stechend und reizen die Augen (L., J.). Löslich in heißem Wasser ohne Färbung, in Äther, Chloroform und Benzol mit gelber Farbe (L., J.). — Wird von Natronlauge in der Wärme unter Braunfärbung verändert; hierbei entsteht kein Chloroform (L., J.). Liefert in Alkohol mit wäßr. Ammoniak die Verbindung $O\!<\!\begin{matrix} CHCl \\ \vdots \\ C(CHCl_2)\cdot CO\cdot NH_2 \end{matrix}$ (s. Syst. No. 2572) (L., W., *A.* **254**, 95; L., *A.* **254**, 374). Gibt mit Blausäure bei 30—40° die Verbindungen $CHCl_2\cdot C(OH)(CN)\cdot C(OH)(CN)\cdot CHCl_2$ (s. Syst. No. 251) und $CHCl_2\cdot CO\cdot C(OH)(CHCl_2)\cdot CN$ (s. Syst. No. 318) (L., W., *A.* **254**, 98). Gibt mit Äthylendiamin in Alkohol die Verbindung $C_{10}H_{10}O_4N_2Cl_8$ (s. bei Äthylendiamin, Syst. No. 343) (L., W., *A.* **254**, 94; L., *A.* **254**, 376). Mit o-Phenylendiamin entsteht in wäßr. Lösung das symm. Tetrachlordimethylchinoxalin $C_6H_4\!<\!\begin{matrix} N:C\cdot CHCl_2 \\ \vdots \\ N:C\cdot CHCl_2 \end{matrix}$ (s. Syst. No. 3482) (L., W., *A.* **254**, 90). Gibt mit Phenylhydrazin in siedendem Alkohol die Verbindung $C_{16}H_{14}ON_4Cl_2$ [$= C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CHCl_2$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot CO\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CHCl_2$] (L., J., *A.* **249**, 95; L., W., *A.* **254**, 88).

1.4-Dibrom-butandion-(2.3), symm. Dibromdiacetyl $C_4H_4O_2Br_2 = CH_2Br\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Beim Versetzen einer heißen Lösung von Diacetyl in CS_2 mit 2 Mol.-Gew. Brom in CS_2 (Fittig, Daimler, Keller, *A.* **249**, 207). — Fettglänzende Blättchen (aus Ligroin). F: 116—117° (F., D., K.). Leicht löslich in CS_2, Chloroform und in heißem Ligroin (F., D., K.). — Liefert bei der Oxydation in der Kälte mit H_2O_2 Bromessigsäure (Keller, Maas, *C.* **1898** I, 23).

1.1.4.4-Tetrabrom-butandion-(2.3), symm. Tetrabromdiacetyl $C_4H_2O_2Br_4 = CHBr_2\cdot CO\cdot CO\cdot CHBr_2$. *B.* Beim Erwärmen von Diacetyl in CS_2 mit überschüssigem Brom (Keller, *B.* **23**, 35). — Gelbe Tafeln (aus CS_2). F: 95—96° (K.). — Liefert bei der Oxydation mit H_2O_2 30—40% Pentabromaceton (Keller, Maas, *C.* **1898** I, 23).

γ.γ-Bis-isoamylsulfon-β-oxo-butan $C_{14}H_{28}O_5S_2 = CH_3\cdot CO\cdot C[SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Kondensationsprodukt von Diacetyl mit Isoamylmercaptan durch Oxydation mit $KMnO_4$ (Posner, *B.* **35**, 499). — Öl.

2.2.3.3-Tetrakis-äthylthio-butan $C_{12}H_{26}S_4 = CH_3\cdot C(S\cdot C_2H_5)_2\cdot C(S\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Diacetyl und Äthylmercaptan mittels HCl (Posner, *B.* **33**, 2987). — Farbloses Öl.

2.2.3.3-Tetrakis-äthylsulfon-butan $C_{12}H_{26}O_8S_4 = CH_3\cdot C(SO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot C(SO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von Tetrakis-äthylthio-butan (s. o.) mit Kaliumpermanganat (Posner, *B.* **33**, 2987). — Salpeterähnliche Spieße (aus verd. Alkohol). F: 76°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Benzol; löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser.

4. Dioxo-Verbindungen $C_5H_8O_2$.

1. *Pentanon-(4)-al-(1), a.δ-Dioxo-pentan, Lävulinaldehyd* $C_5H_8O_2 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Beim $^1/_4$-stündigen Kochen seines in der 6-fachen Menge siedenden

Wassers gelösten Dimethylacetals (s. u.) mit 40%iger Salzsäure (HARRIES, *B.* 31, 43). Bei der Einw. von Ozon auf Allylaceton in Gegenwart von Wasser (H., *B.* 36, 1935). Bei der Einw. von Ozon auf Methylheptenon $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ in Gegenwart von Wasser (H., *B.* 36, 1934). Aus dem Diozonid des 2.6-Dimethylheptadiens-(2.6) mit Wasser auf dem Wasserbade (H., TÜRK, *A.* 343, 362). Aus dem Diozonid des 1.3-Dimethylcyclohexadiens-(1.3) in äther. Lösung mittels Aluminiumamalgams (H., NERESHEIMER, *B.* 39, 2850). Durch Kochen von Kautschukozonid mit Wasser (H., *B.* 38, 1200). Durch Kochen von Guttaperchaozonid mit Wasser (H., *B.* 38, 3987). — *Darst.* Man behandelt 10 g Methylheptenon in einer Kältemischung 10 Stunden mit Ozon, spült das Ozonid mit 20 ccm Wasser aus dem Einleitungsgefäß und erhitzt langsam zum Sieden. Man neutralisiert die filtrierte Lösung mit Natriumdicarbonat, salzt mit Kaliumcarbonat aus und nimmt den Aldehyd mit Äther auf; man dampft dann den Äther im Vakuum ab und destilliert den Lävulinaldehyd unter vermindertem Druck (H., LANGHELD, *A.* 343, 349 Anm. 6; H., BOEGEMANN, *B.* 42, 439). — Leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit von stechendem und önantholartigem Geruch. Erstarrt nicht bei —21°. $Kp_{2,5}$: 66°; Kp_{12}: 70° (korr.); Kp_{760}: 186—188° (geringe Zersetzung) (H., B., 31, 43). D^{16}: 1,0156 (H., *B.* 31, 43); D_4^{21}: 1,0184 (H., B., *B.* 42, 440). In jedem Verhältnis mit Wasser, Alkohol und Äther mischbar (H., *B.* 31, 44). Flüchtig mit Wasserdampf (H., *B.* 31, 44). $n_\alpha^{21,5}$: 1,42359; $n_D^{21,5}$: 1,42567; $n_\gamma^{21,5}$: 1,43658 (H., B., *B.* 42, 440). Dielektrizitätskonstante: H., B., *B.* 42, 441. — Lävulinaldehyd polymerisiert sich auch bei längerem Aufbewahren nicht (H., *B.* 31, 44; H., B., *B.* 42, 443). Reduziert FEHLINGsche oder ammoniakalische Silberlösung momentan in der Kälte (H., *B.* 31, 44). Wird von konz. Natronlauge tiefbraun, von konz. Schwefelsäure rot gefärbt (H., *B.* 31, 44). Wird von Ag_2O leicht zu Lävulinsäure oxydiert (H., *B.* 31, 44). Das in ätherischer Lösung erhältliche Ammoniakadditionsprodukt liefert beim Kochen mit verdünnter Essigsäure und bei der trocknen Destillation α-Methylpyrrol (Syst. No. 3048) (H., *B.* 31, 44). Lävulinaldehyd liefert nicht die Aldehydreaktion mit Benzolsulfhydroxamsäure (ANGELI, MARCHETTI, *R. A. L.* [5] 17 II, 364; H., B., *B.* 42, 444). Gibt mit Brenztraubensäure und β-Naphthylamin in Alkohol Oxobutylnaphthocinchoninsäure $C_{10}H_6\Big\langle\begin{array}{l}N{=\!=\!=}C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3\\ C(CO_2H):CH\end{array}$ (s. Syst. No. 3366) (H., B., *B.* 42, 443). Gibt mit Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure ein dickes, gelbes Öl, das beim Behandeln mit verd. Salzsäure Methylphenyldihydropyridazin (s. Syst. No. 3467) liefert (H., *B.* 31, 45; H., B., *B.* 42, 442). Mit p-Nitrophenylhydrazin entsteht in 50%iger Essigsäure das Bis-p-nitrophenylhydrazon des Lävulinaldehyds (H., B., *B.* 42, 442); neben diesem Bis-nitrophenylhydrazon entsteht bei der Einw. von salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin in Wasser auf den Lävulinaldehyd das bei 202° schmelzende Methyl-p-nitrophenyldihydropyridazin (H., B., *B.*, 42, 442). — Ätzt die Haut stark (H., *B.* 31, 44). — Zum *Nachweis* und zur quantitativen *Bestimmung* eignet sich die Überführung in das Methyl-phenyl-dihydropyridazin (H., B., *B.* 42, 443). — Natriumdisulfitverbindung. Eisblumenartige Gebilde aus 60%igem Alkohol. Färbt beim Kochen mit Ammoniak und Essigsäure einen mit Schwefelsäure befeuchteten Fichtenspan rot (H., *B.* 31, 46).

Lävulinaldehyd-superoxyd $C_5H_8O_4$. *B.* Durch kurze Einw. von Wasser auf Kautschukozonid oder auf Guttaperchaozonid (HARRIES, *B.* 38, 1201, 3988). — Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). F: 197° (Zers.). Löslich in heißem Alkohol, Essigester und Wasser; unlöslich in Chloroform, Benzol, Petroläther, Äther. Löslich in Natronlauge. — Verpufft beim raschen Erhitzen. Zerfällt bei längerer Einw. von siedendem Wasser in Lävulinaldehyd, Lävulinsäure und H_2O_2.

Dimethylacetal des Pentanon-(4)-als-(1), α.α-Dimethoxy-δ-oxo-pentan, Lävulinaldehyd-dimethylacetal $C_7H_{14}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. *Darst.* Man löst 500 g α-Methylfuran (s. Syst. No. 2364) in 1500 ccm Methylalkohol, fügt 20 g 80%ige alkoholische Salzsäure hinzu und kocht 24 Stunden; die dunkelbraune Lösung wird dann in ¹/₂ Volum Wasser gegossen, mit K_2CO_3 entsäuert und getrocknet. Nachdem der Methylalkohol im Vakuum abdestilliert worden ist, liefert das mit K_2CO_3 getrocknete Rohöl bei 10 mm Druck eine Fraktion von 60—110°, welche das Dimethylacetal, und eine von 180—220°, welche Polymerisations- und Kondensations-Produkte desselben enthält (HARRIES, *B.* 31, 41). — Wasserklare, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp_{13}: 79—80°; Kp_{17}: 87—88°. D_{15}^{15}: 0,9684. Riecht eigentümlich brenzlich. Löslich in ca. 6 Tln. siedenden Wassers, ziemlich leicht in kaltem Wasser. Mit Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar. Reduziert FEHLINGsche Lösung selbst bei längerem Kochen nur schwach, ammoniakalische Silberlösung dagegen sofort schon in der Kälte unter Spiegelbildung. Alkalische $KMnO_4$-Lösung wird sofort reduziert. Alkalische Bromlösung spaltet $CHBr_3$ ab. Liefert mit Phenylhydrazin ein öliges Phenylhydrazon, welches allmählich in Methylphenyldihydropyridazin übergeht. Das Oxim ist gleichfalls ölig. Das Acetal polymerisiert sich beim Stehen mit verdünnten Säuren zu einem in Wasser unlöslichen Öl, das im Vakuum bei 180—220° siedet. Von

verdünnter Schwefelsäure wird es nur langsam, von verdünnter Salzsäure dagegen schon bei $^1/_4$-stündigem Kochen in Lävulinaldehyd übergeführt.

Lävulinaldehyd-diäthylacetal $C_9H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von α-Methylfuran mit alkoholischer Salzsäure (H., *B.* 31, 43). — Flüssig. Stark lichtbrechend. Kp_{11-12}: 92—93°. Riecht angenehm. In Wasser ziemlich schwer löslich.

Pentan-dioxim-(1.4), Lävulinaldehyd-dioxim $C_5H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus Lävulinaldehyd, salzsaurem Hydroxylamin und Pottasche in Wasser (H., *B.* 31, 45). Durch Kochen von α-Methylpyrrol mit Hydroxylamin in Alkohol (ZANETTI, *G.* 22 II, 272). — Prismen (aus Äther). F: 73—74° (Z.; H., BORGEMANN, *B.* 42, 441). Leicht löslich in heißem Benzol, Wasser, Alkalien und Säuren, unlöslich in Petroläther (H.). Reduziert FEHLINGsche Lösung erst beim Erwärmen (H., *B.* 31, 45).

2. ***Pentandial, α.ε-Dioxo-pentan, Glutardialdehyd*** $C_5H_8O_2 = OHC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$. *B.* Beim Kochen des Cyclopentenozonids mit Wasser, neben anderen Produkten (HARRIES, TANK, *B.* 41, 1704). — Dünnflüssiges, dem Succindialdehyd ähnlich riechendes Öl. Kp_{10}: 71—72°; Kp_{760}: 187—189° (Zers.). Leicht löslich in Wasser. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Reduziert FEHLINGsche Lösung. Geht in Gegenwart von Wasser in eine polymere, „glasige" Form über, die bei der Destillation im Vakuum die monomere Form zurückliefert.

3. ***Pentandion-(2.3), β.γ-Dioxo-pentan, Acetylpropionyl*** $C_5H_8O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *V.* Höchstwahrscheinlich im Vorlaufe aus finnländischem Kienöl (ASCHAN, *Z. Ang.* 20, 1815). — Durch Destillation von Isonitroso-methylpropylketon $CH_3 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ mit 15%iger Schwefelsäure (v. PECHMANN, *B.* 21, 1412). Man verseift Äthylacetessigsäureäthylester mittels wäßr. Alkalien, nitrosiert die erhaltene Äthylacetessigsäure und zerlegt die entstandene Isonitrosoverbindung durch Destillation mit verd. Schwefelsäure (v. PE., *B.* 21, 1412). Beim Erwärmen von Isonitrosodiäthylketon $CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ mit Isoamylnitrit (MANASSE, *B.* 21, 2177). Aus Diäthylcarbinol mittels Salpetersäure (D: 1,38), neben Dinitroäthan (PONZIO, *G.* 31 I, 404). Beim Erwärmen von Methylpropylketon mit Salpetersäure (D: 1,38) (FILETI, PO., *G.* 25 I, 239). Bei der Oxydation von Diäthylketon mit Salpetersäure (F., Po., *J. pr.* [2] 55, 194). Aus 3.4-Dibrompentanon-(2) beim Kochen mit Soda (BLAISE, *C. r.* 138, 1107; *Bl.* [3] 33, 48). Aus Methyl-[α-nitroso-α-nitro-propyl]-keton (s. S. 678—679) durch Erhitzen (Po., *J. pr.* [2] 59, 495). Durch Umsetzung von Brom-äthylidenaceton $CH_3 \cdot CH:CBr \cdot CO \cdot CH_3$ mit Kaliumacetat und nachfolgende Verseifung des Produkts mit Schwefelsäure (PAULY, v. BERG, *B.* 34, 2093). — *Darst.* aus Äthylacetessigester: v. PECHMANN, *B.* 24, 3956. — Dunkelgelbe Flüssigkeit, die chinonartig stechend und zugleich süßlich riecht. Kp: 108° (v. PE., *B.* 21, 1412; LOCQUIN, *Bl.* [3] 31, 1174). Der Dampf ist gelb gefärbt (v. PE.). D_4^{19}: 0,9565 (BRÜHL, *J. pr.* [2] 50, 140). Löst sich in 15 Tln. Wasser von 15° mit gelber Farbe (v. PE.). n_α^{19}: 1,39918; n_D^{19}: 1,40135; n_γ^{19}: 1,41134 (BR.). — Reaktion mit β-Benzylhydroxylamin: SCHEIBER, *A.* 362, 59. Geht durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge in Durochinon $C_{10}H_{12}O_2$ über (v. PE., *B.* 21, 1420). Wird von Zink und Schwefelsäure zu Methyläthylketol $CH_3 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$ reduziert (v. PE., DAHL, *B.* 23, 2425).

Pentanon-(3)-oxim-(2), Isonitroso-diäthylketon $C_5H_9O_2N = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Diäthylketon mit Isoamylnitrit und etwas Salzsäure (CLAISEN, MANASSE, *B.* 22, 528). — Glänzende Blättchen. F: 59—62° (C., M.), 69—72° (JAENICKE, *B.* 32, 1095 Anm.). — Durch N_2O_4 entsteht Propionyl-dinitroäthan $CH_3 \cdot C(NO_2)_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$ (PONZIO, *G.* 27 I, 272).

Pentanon-(2)-oxim-(3), Isonitroso-methylpropylketon $C_5H_9O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methylpropylketon, Isoamylnitrit und etwas Salzsäure (CLAISEN, MANASSE, *B.* 22, 528; KALISCHER, *B.* 28, 1515). Aus Äthylacetessigester, Kaliumnitrit und Schwefelsäure (V. MEYER, ZÜBLIN, *B.* 11, 323; vgl. DIELS, PLAUT, *B.* 38, 1919). — Blättchen (aus Ligroin). F: 53—55° (V. M., Z., *B.* 11, 324), 53—54° (D., PL., *B.* 38, 1919), 58—59° (WHITELEY, *Soc.* 83, 43). Siedet zum größten Teil unzersetzt bei 183—187° (korr.) (V. M., Z., *B.* 11, 695). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, ziemlich schwierig in kaltem Wasser (V. M., Z., *B.* 11, 324). Verdampfungswärme: LUGININ, *Bl.* [3] 15, 47. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe (V. M., Z., *B.* 11, 324). — Liefert bei der Reduktion mit $SnCl_2$ und Salzsäure 3-Aminopentanon-(2) (s. Syst. No. 358) (GABRIEL, PINKUS, *B.* 26, 2208). Bildet mit 1 Mol.-Gew. Semicarbazid das Semicarbazon $CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH(:N \cdot OH) \cdot C_2H_5$, mit 2 Mol.-Gew. Semicarbazid das Disemicarbazon des

Acetylpropionyls (RUPE, KESSLER, *B.* 42, 4718). — In der alkalischen Lösung erzeugt $FeSO_4$ tiefe Blaufärbung (WH., *Soc.* 83, 44).

Methyläther des Isonitroso-methylpropylketons $C_6H_{11}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von Isonitroso-methylpropylketon in n-Kalilauge mit Methyljodid bei 100° (DIELS, PLAUT, *B.* 38, 1919). — Flüssig. Kp_{32}: 53—54°; Kp_{25}: 47—48°. — Gibt mit Oxalester und Natriumalkoholat in ätherischer Lösung den Ester $C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$.

Pentandioxim-(2.3), Methyl-äthyl-glyoxim $C_5H_{10}O_2N_2 = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetylpropionyl und Hydroxylamin-Hydrochlorid in Gegenwart von Soda (POSNER, *B.* 34, 3978). Aus Isonitroso-methylpropylketon und Hydroxylamin-Hydrochlorid (SCHRAMM, *B.* 16, 180; vgl. auch CLAISEN, MANASSE, *B.* 22, 528; KALISCHER, *B.* 28, 1514). Aus 1 Mol.-Gew. 3.3-Dichlorpentanon-(2), 6 Mol.-Gew. Hydroxylamin-Hydrochlorid und wäßr. Na_2CO_3-Lösung von 10% (FAWORSKI, *J. pr.* [2] 51, 537). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt bei 170° unter Gelbfärbung (SCH., *B.* 16, 181). F: 172—173° (unter teilweiser Sublimation) (FILETI, PONZIO, *G.* 25 I, 239; *J. pr.* [2] 55, 192; PON., *G.* 31 I, 404). Schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in Alkohol (FA.). Färbt infolge Bildung innerer Komplexsalze Metallbeizen an (WERNER, *B.* 41, 1068). — Beim Erhitzen mit Ammoniak auf 160° entsteht Methyläthylfurazan (s. Syst. No. 4488) (WOLFF, *B.* 28, 70). Liefert bei der Reduktion mittels $SnCl_2$ und Salzsäure ein Gemisch von salzsaurem Amino-methylpropylketon und salzsaurem Amino-diäthylketon neben Salmiak (JÄNICKE, *B.* 32, 1099). — Die alkalische Lösung gibt mit $FeSO_4$ rötlichbraune Färbung (WHITELEY, *Soc.* 83, 45).

$NaC_5H_9O_2N_2$. *B.* Durch Fällen einer ätherischen Lösung von Methyläthylglyoxim mit Natriumäthylat (SCHRAMM, *B.* 16, 2187). Weißer Niederschlag.

Komplexe Salze des Methyläthylglyoxims, „Methyläthylglyoximine" (vgl. TSCHUGAJEW, *Z. a. Ch.* 46, 147). Zur Konstitution vgl. TSCH., *Z. a. Ch.* 46, 165. Kobaltiammin-nitritomethyläthylglyoxim $Co(C_5H_9O_2N_2)_2(NO_2) + NH_3 = [Co(NH_3)(NO_2)(C_5H_9O_2N_2)_2]$. Gelblichbraune Krystalle (aus Alkohol + Äther). Löslich in Alkohol. Besitzt fast gar kein elektrisches Leitvermögen (TSCH., *B.* 40, 3500). — Nickelmethyläthylglyoximin $Ni(C_5H_9O_2N_2)_2$. *B.* Durch kurzes Erwärmen von Methyläthylglyoxim mit Nickelacetat in wäßr.-alkoholischer Lösung (TSCH., *Z. a. Ch.* 46, 147). Orangerote Nädelchen (aus Alkohol). F: ca. 280°. — Palladomethyläthylglyoximin $Pd(C_5H_9O_2N_2)_2$. Kanariengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 290° (Zers.). Im Vakuum unzersetzt sublimierbar (TSCH., *Z. a. Ch.* 46, 156). — Platomethyläthylglyoximin $Pt(C_5H_9O_2N_2)_2$. *B.* Man fügt zu einer siedenden wäßr. Lösung von Kaliumplatinchlorür (1 Mol.-Gew.) eine siedende essigsaure Lösung von Methyläthylglyoxim (2 Mol.-Gew.) (TSCH., *Z. a. Ch.* 46, 151, 153.) Dunkelbraune metallglänzende Nadeln (aus Benzol). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen, besonders im Vakuum, in violetten Krystallen. — Platinmethyläthylglyoximinbromid $Pt(C_5H_9O_2N_2)_2Br_2$. Hellbraunes Krystallpulver (aus Chloroform). Spurenweise löslich in Wasser, mäßig in organischen Lösungsmitteln (TSCH., *Z. a. Ch.* 46, 154).

Methyläthylaziäthan $C_5H_8N_2 = \begin{matrix} CH_3\cdot C:N \\ \vdots \quad \vdots \\ C_2H_5\cdot C:N \end{matrix}$ s. Syst. No. 3467.

3.3-Bis-[äthylthio]-pentanon-(3), Bis-[äthylthio]-methyl-propionyl-methan $C_9H_{18}OS_2 = CH_3\cdot C(S\cdot C_2H_5)_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetylpropionyl und Äthylmercaptan mittels HCl (POSNER, *B.* 33, 2988). — Öl.

2.2-Bis-[äthylsulfon]-pentanon-(3), Bis-[äthylsulfon]-methyl-propionyl-methan $C_9H_{18}O_5S_2 = CH_3\cdot C(SO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation des Bis-[äthylthio]-pentanons (s. o.) mit Kaliumpermanganat (POSNER, *B.* 33, 2988). — Tafeln (aus verdünntem Alkohol). F: 48—49°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser; sehr leicht in Alkohol.

2.2-Bis-[isoamylthio]-pentanon-(3) $C_{15}H_{30}OS_2 = CH_3\cdot C[S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetylpropionyl und Isoamylmercaptan (4 Mol.-Gew.) (POSNER, *B.* 35, 499). — Öl.

2.2-Bis-[isoamylsulfon]-pentanon-(3) $C_{15}H_{30}O_5S_2 = CH_3\cdot C[SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation des Bis-[isoamylthio]-pentanons (POSNER, *B.* 35, 500). — Nicht destillierbares Öl.

4. ***Pentandion-(2.4), β.δ-Dioxo-pentan, Diacetylmethan, Acetylaceton*** $C_5H_8O_2 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, bezw. enolisiertes Acetylaceton, z. B. $CH_3\cdot C(OH):CH\cdot CO\cdot CH_3$.

B. Aus Aceton und überschüssigem Essigester mittels alkoholfreien Natriumäthylats oder mittels metallischen Natriums (CLAISEN, EHRHARDT, *B.* 22, 1010; vgl. auch Höchster

Farbwerke, D. R. P. 49542; *Frdl.* II, 548). Aus Essigester und Aceton in Gegenwart von Natriumamid (CLAISEN, *B.* 38, 695). Bei der Einw. von Wasser auf die aus Acetylchlorid und $AlCl_3$ erhältliche Verbindung $C_6H_7O_2AlCl_4$ (A. COMBES, *A. ch.* [6] 12, 207; vgl. GUSTAVSON, *J. pr.* [2] 37, 108). Durch Erhitzen von Diacetylessigester mit Wasser unter Druck (BOUVEAULT, BONGERT, *Bl.* [3] 27, 1084). Neben anderen Produkten, durch Erhitzen von O-Acetylacetessigester auf 200—260° (W. WISLICENUS, KOERBER, *B.* 34, 218, 3768).

Darst. Man bringt 100 g Natriumdraht in einen mit 40 ccm trocknem Äther beschickten Kolben, gießt 900 ccm reinen, abgekühlten Essigäther hinzu und dann unter guter Kühlung allmählich 314 ccm Aceton. Man läßt einige Stunden im Kältegemisch und dann noch 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, gießt dann 1,5 Liter Eiswasser hinzu, schüttelt gut um, hebt die wäßr. Schicht ab, säuert sie mit Essigsäure an und fällt sofort durch eine noch lauwarme, filtrierte Lösung von Kupferacetat (500 g Salz, 5,5 Liter Wasser); das gefällte Kupfersalz wird nach einigen Stunden abgesogen und noch feucht durch 20%ige Schwefelsäure unter Zusatz von Äther zerlegt (CLAISEN, *A.* 277, 168).

Physikalische Eigenschaften. Nach obigen Verfahren erhält man das „gewöhnliche" Acetylaceton als eine nach Aceton und Essigsäure riechende Flüssigkeit, die bei 139° unter 746 mm Druck siedet (CL., *A.* 277, 170). Dieses Präparat wird aufgefaßt als ein im Gleichgewicht befindliches Gemisch von wirklichem Acetylaceton und enolisiertem Acetylaceton[1]. — $D^{0}_{4\,vac}$: 0,9971; $D^{25}_{4\,vac}$: 0,9723 (WALDEN, *Ph. Ch.* 55, 230). D^{4}_{4}: 0,9897; D^{10}_{10}: 0,9838; D^{15}_{15}: 0,9792; D^{20}_{20}: 0,9750; D^{25}_{25}: 0,9712 (PERKIN, *Soc.* 61, 841). D^{15}: 0,987 (A. COMBES, *A. ch.* [6] 12, 213). $D^{18,7}_{4}$: 0,9778; $D^{73,4}_{4}$: 0,9226 (BRÜHL, *J. pr.* [2] 50, 140). $D^{21,1}_{4}$: 0,9729; D^{72}_{4}: 0,9261 (FALK, *Am. Soc.* 31, 99). Dilatometrische Messungen bei verschiedenen Temperaturen mit Rücksicht auf die Tautomerie: GIOLITTI, *G.* 34 II, 213. — Löslich in 8 Tln. Wasser (A. COMBES). Gegenseitige Löslichkeit von Acetylaceton und Wasser: ROTHMUND, *Ph. Ch.* 26, 454. Sehr leicht löslich in salzsäurehaltigem Wasser (A. COMBES). Mischt sich mit Alkohol, Äther und Chloroform in jedem Verhältnis (A. COMBES). Löslichkeit verschiedener Salze in Acetylaceton: WALDEN, *Ph. Ch.* 55, 683. Ionisierungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 54, 209. — $n^{18,7}_{\alpha}$: 1,44927; $n^{18,7}_{D}$: 1,45409; $n^{18,7}_{\gamma}$: 1,47753 (BRÜHL). $n^{25,6}_{\alpha}$: 1,44191; $n^{25,6}_{D}$: 1,44649; $n^{25,6}_{\beta}$: 1,45830; $n^{25,6}_{\gamma}$: 1,47028 (FALK). Veränderungen der Brechungsindices mit der Temperatur: BRÜHL, *J. pr.* [2] 50, 140; FALK, *Am. Soc.* 31, 98. Absorptionsspektrum: BALY, DESCH, *Soc.* 85, 1034; HARTLEY, *Soc.* 87, 1805. — Innere Reibung: WALDEN, *Ph. Ch.* 55, 230. Bestimmung der molekularen Oberflächenenergie bei verschiedenen Temperaturen mit Rücksicht auf die Tautomerie: SCHENK, ELLENBERGER, *B.* 37, 3450. — Molekulare Verbrennungswärme für flüssiges Acetylaceton bei konstantem Volum: 616,3 Cal. (GUINCHANT, *Bl.* [3] 13, 1029). — Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 61, 841. Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *C. r.* 149, 510. Dielektrizitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 311; WALDEN, *Ph. Ch.* 46, 177; EGGERS, *C.* 1904 I, 1390. Elektrisches Leitvermögen des homogenen Acetylacetons: WALDEN, *Ph. Ch.* 46, 162. Leitvermögen in wäßr. Lösung: v. SCHILLING, VORLÄNDER, *A.* 308, 199. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] 8, 327; 9, 133. Absorption elektrischer Schwingungen: DRUDE, *B.* 30, 958. Acetylaceton zeigt keine elektrische Luminescenz (KAUFFMANN, *B.* 35, 477).

Acetylaceton reagiert beim Titrieren in Gegenwart von POIRRIER-Blau wie eine einbasische Säure (ASTRUC, MURCO, *C. r.* 131, 944). Es bildet Metallverbindungen, die durch Austausch eines Wasserstoffatoms entstehen und jetzt als O-Verbindungen $CH_3\cdot CO\cdot CH:C(O\cdot Me^{I})\cdot CH_3$ aufgefaßt werden. Verhalten des Acetylacetons zu Ammoniak und zu Aminen s. S. 779 und 780. Acetylaceton gibt mit $FeCl_3$ eine intensiv rote Färbung (A. COMBES, *C. r.* 105, 870).

Chemisches Verhalten. Acetylaceton wird von Oxydationsmitteln, wie Chromsäure, Kaliumpermanganat, zu Essigsäure oxydiert (A. COMBES, *A. ch.* [6] 16, 243). Gibt bei der elektrolytischen Oxydation in 50%igem Alkohol neben viel sirupösen Produkten 3.4-Diäthanoylhexandion-(2.5) $(CH_3\cdot CO)_2CH\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$ (MULLIKEN, *Am.* 15, 529). Auch bei der Einw. von Jod auf das Natriumsalz in Äther entsteht 3.4-Diäthanoylhexandion-(2.5) (M., *Am.* 15, 531). Wasserstoffsuperoxyd in schwefelsaurer Lösung erzeugt ein Peroxyd $(C_5H_{10}O_4)_n$ (PASTUREAU, *Bl.* [4] 5, 228). — Acetylaceton wird beim Erwärmen mit Kalilauge in Aceton und Essigsäure zerlegt (A. COMBES, *A. ch.* [6] 12, 219). — Bei der Einw. von Natriumamalgam in Gegenwart von Wasser entstehen Isopropylalkohol, Pinakon und Essigsäure (A. COMBES, *A. ch.* [6] 12, 227). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in verd. salzsaurer Lösung entstehen Pentanol-(4)-on-(2) (vgl. PORAY-KOSCHITZ, *C.* 1904 I, 1327) und ein bei 270° siedendes Öl $C_{10}H_{18}O_3$ (?) (A. COMBES, *A. ch.* [6] 12, 229). Acetylaceton gibt beim Erhitzen mit einer Jodwasserstoffsäure mittlerer Konzentration im geschlossenen

---

[1]) Nach dem für die 4. Auflage geltenden Literatur-Schlußtermin [1. I. 1910] wurden von KNORR (*B.* 44, 2771) Angaben über die Zerlegung des Acetylacetons in desmotrope Formen veröffentlicht.

Rohr auf dem Wasserbade 2.4-Dijodpentan, bei 100—105° 2-Jodpentan und mit konz. Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr bei 180—185° n-Pentan (A. Combes, *A. ch.* [6] **12**, 233). Wird bei der Reduktion mittels Wasserstoffs in Gegenwart von Nickel bei 150° zu 75°/₀ in Acetaldehyd und Aceton gespalten, zu 25°/₀ zu Pentanol-(4)-on-(2) reduziert; bei steigender Reaktionstemperatur tritt die normale Reduktion immer mehr zugunsten der Spaltung zurück; Acetaldehyd und Aceton werden z. T. weiter zu Äthylalkohol und Isopropylalkohol reduziert (Sabatier, Mailhe, *C. r.* **144**, 1087; *A. ch.* [8] **16**, 81). — Liefert mit PCl_5 das Chlorid CH_2:CCl·CH_2·CCl:CH_2 (?) (s. S. 251) (A. Combes, *A. ch.* [6] **12**, 221). Reagiert nicht mit Stickoxyd bei gewöhnlichem Druck (W. Traube, *A.* **300**, 97). Acetylaceton gibt mit Schwefelchlorür Bis-[diacetylmethyl]-disulfid S_2[CH(CO·CH_3)$_2$]$_2$ und wenig Bis-[diacetylmethyl]-trisulfid S_3[CH(CO·CH_3)$_2$]$_2$ (Magnani, *G.* **23** II, 415; Angeli, M., *G.* **24** I, 344); erstere Verbindung entsteht auch bei der Einw. von Schwefelchlorür auf das Kupfersalz des Acetylacetons in Chloroform (Vaillant, *C. r.* **119**, 648). Mit SCl_2 entsteht Bis-[diacetylmethyl]-sulfid S[CH(CO·CH_3)$_2$]$_2$ (s. Syst. No. 120) (A., M., *G.* **24** I, 349). Acetylaceton liefert mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Chlorwasserstoff neben anderen Produkten Duploacetylacetontetrasulfid $C_{10}H_{16}S_4$ (s. Syst. No. 3008) (Leteur, *C. r.* **133**, 48; Fromm, Ziersch, *B.* **39**, 3605). Geschwindigkeit der Bildung des Natriumdisulfitadditionsproduktes: Stewart, *Soc.* **87**, 186. — Leitet man Ammoniak in Acetylaceton, so entsteht die Ammoniumverbindung des Acetylacetons; schmilzt man letztere auf dem Wasserbade unter gleichzeitigem Überleiten von Ammoniak, so erhält man die Verbindung CH_3·CO·CH_2·C(:NH)·CH_3 (A. Combes, C. Combes, *Bl.* [3] **7**, 779; Claisen, *B.* **24**, 3915). Acetylaceton reagiert mit Hydroxylamin unter Bildung von α.γ-Dimethylisoxazol (A. Combes, *A. ch.* [6] **12**, 215; *Bl.* [2] **50**, 146; Zedel, *B.* **21**, 2178; vgl. Claisen, *B.* **24**, 3900); fügt man indessen Acetylaceton zu einem Überschuß von Hydroxylamin, so erhält man Acetylacetondioxim (A. Combes, *A. ch.* [6] **12**, 215; Harries, Haga, *B.* **32**, 1192). Acetylaceton reagiert mit Hydrazin unter Bildung von 3.5-Dimethylpyrazol (Knorr, Rosengarten, *A.* **279**, 237).

Beim Erwärmen der alkoh. oder äther. Lösung von Acetylaceton mit CH_3I in Gegenwart von Kaliumcarbonat entsteht 3-Methyl-pentandion-(2.4) (Claisen, *B.* **27**, 3184). Das Natriumsalz gibt mit C_2H_5I im geschlossenen Rohr bei 150° 3-Äthyl-pentandion-(2.4) (A. Combes, *A. ch.* [6] **12**, 247). Das Silbersalz liefert mit C_2H_5I 3-Äthyl-pentandion-(2.4) und den Äthyläther des Pentenolons CH_3·C(O·C_2H_5):CH·CO·CH_3 (Curtiss, *Am.* **17**, 435). Das trockne Natriumsalz gibt mit überschüssigem Chloroform im Rohr bei 130° 5-Oxy-1-methyl-2.4-diacetyl-benzol (Kötz, Zörnig, *J. pr.* [2] **74**, 439). Das Natriumsalz gibt mit p-Nitrobenzylchlorid in siedender alkoh. Lösung Bis-p-nitrobenzyl-acetylaceton und ein öliges Produkt, vielleicht p-Nitrobenzyl-acetylaceton, das leicht zu p-Nitrobenzyl-aceton verseift wird (Mech, *C. r.* **143**, 751); analog reagiert o-Nitrobenzylchlorid (Mech, *C. r.* **143**, 753; **146**, 1410). — Kondensation von Acetylaceton mit Mercaptanen: Posner, *B.* **35**, 495, 501. Acetylaceton kondensiert sich mit mehrwertigen Phenolen zu Benzopyranol-Derivaten (Bülow, Wagner, *B.* **34**, 1189). — Bei der Reaktion zwischen 1 Mol.-Gew. Formaldehyd und 2 Mol.-Gew. Acetylaceton in Gegenwart von Piperidin oder Diäthylamin entsteht Methylen-bis-acetyl-aceton [(CH_3·CO)$_2$CH]$_2$$CH_2$; ist der Formaldehyd in größerer Menge anwesend, so entstehen formaldehydreichere Verbindungen, z. B. Methylolmethylenbisacetylaceton (CH_3·CO)$_2$C(CH_2·OH)·CH_2·CH(CO·CH_3)$_2$ (vgl. Knoevenagel, *B.* **36**, 2140, 2154). Über die Reaktion zwischen Acetylaceton und Formaldehyd vgl. ferner Rabe, *A.* **332**, 21 Anm. Acetylaceton (2 Mol.-Gew.) liefert mit Acetaldehyd (1 Mol.-Gew.) bei Gegenwart von Piperidin Äthylidenbisacetylaceton CH_3·CH[CH(CO·CH_3)$_2$]$_2$ (Knoevenagel, *B.* **36**, 2149). Beim Erwärmen von 75 g Acetylaceton mit 66 g Isovaleraldehyd, 150 g Eisessig, 150 g wasserfreiem Natriumacetat und 150 g Essigsäureanhydrid erhielten Tiemann, Krüger (*B.* **28**, 2121) 2-Methyl-5-äthylon-hepten-(3)-on-(6) (CH_3)$_2$CH·CH:CH·CH(CO·CH_3)$_2$. 1 Mol.-Gew. Acetylaceton verbindet sich mit 1 Mol-Gew. Benzaldehyd beim Einleiten von Chlorwasserstoff zu Benzal-acetylaceton-hydrochlorid C_6H_5·CHCl·CH(CO·CH_3)$_2$, das beim Schmelzen unter Verlust von Chlorwasserstoff in Benzalacetylaceton C_6H_5·CH:C(CO·CH_3)$_2$ übergeht (Knoevenagel, *A.* **281**, 79); läßt man auf 2 Mol.-Gew. Acetylaceton 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd in Gegenwart von Diäthylamin oder Piperidin einwirken, so erhält man das Benzal-bis-acetylaceton C_6H_5·CH[CH(CO·CH_3)$_2$]$_2$ (Kn., *A.* **281**, 81; *B.* **36**, 2144 Anm. 2). Über die Kondensation von Acetylaceton mit aromatischen Aldehyden in Gegenwart von Basen vgl. ferner: Ruhemann, *Soc.* **83**, 1374; **85**, 1458; Knoevenagel, Albert, *B.* **37**, 4480; Kn., Herz, *B.* **37**, 4483; Kn., Schröter, *B.* **37**, 4489; Kn., Arnot, *B.* **37**, 4499. Beim Erwärmen von Acetylaceton mit Acetaldehydammoniak entsteht Diacetyl-dihydrokollidin

CH_3·CO · C·CH(CH_3)·C·CO·CH_3
CH_3·C —NH— C·CH_3

(Syst. No. 3203) (A. und C. Combes, *Bl.* [3] **1**, 15). — Acetylaceton liefert mit disubstituierten Formamidinen bei 150° Aminomethylenderivate des Typus R·NH·CH:C(CO·CH_3)$_2$ (Dains, *B.* **35**, 2505). Die Natriumverbindung gibt beim Er-

wärmen mit α-Bromessigsäureäthylester β.β-Diacetylpropionsäureäthylester; analog reagieren andere α-Bromfettsäureester (GARNER, REDDICK, FINK, *Am. Soc.* 31, 668). Die Kupferverbindung liefert mit Oxalsäuremethylesterchlorid den Ester $(CH_3\cdot CO)_2CH\cdot CO\cdot CO\cdot O\cdot CH_3$ (TRIMBACH, *Bl.* [3] 33, 694). Beim Einleiten von Dicyan in eine alkoholische, mit etwas Natriumäthylat versetzte Lösung von Acetylaceton entstehen durch Addition von 1 bezw. 2 Mol. Acetylaceton zu 1 Mol. Dicyan die Verbindungen $NC\cdot C(:NH)\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$ bezw. $(CH_3\cdot CO)_2CH\cdot C(:NH)\cdot C(:NH)\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$ (W. TRAUBE, *B.* 31, 2938). Acetylacetonnatrium liefert mit Chlorameisensäureester Diacetessigester $(CH_3\cdot CO)_2CH\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$ und Acetylaceton-O-carbonsäureäthylester $CH_3\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$ (CLAISEN, *A.* 277, 176). Beim Erhitzen des Kupfersalzes des Acetylacetons mit einer Lösung von $COCl_2$ in Benzol im geschlossenen Rohr auf 60—70° entsteht Dimethyldiacetylpyron (s. Syst. No. 2492) (THOMAS, LEFÈVRE, *Bl.* [2] 50, 193).

Acetylaceton reagiert mit Harnstoff unter Bildung von 2-Oxy-4.6-dimethyl-pyrimidin

N—CO—NH
$CH_3\cdot C$—$CH=C\cdot CH_3$ (Syst. No. 3565), 2.4-Diureinopentan $CH_3\cdot C\cdot CH_2\cdot C\cdot CH_3$ (mit NH·CO·NH-Brücken oben und unten) (Syst. No. 4132) und 2-Oxy-4.6-dimethyl-pyrimidin-harnstoff

HN———CO————NH
$CH_3\cdot C(NH\cdot CO\cdot NH_2)$—$CH=C\cdot CH_3$ (Syst. No. 3774) (DE HAAN, *R.* 27, 162; vgl.: EVANS, *J. pr.* [2] 46, 352; 48, 491; A. und C. COMBES, *Bl.* [3] 7, 790). Reaktion mit Thioharnstoff: EVANS, *J. pr.* [2] 48, 503. Bei der Einw. von kohlensaurem Guanidin auf Acetylaceton entsteht 2-Amino-4.6-dimethyl-pyrimidin

N—C(:NH)—NH
$CH_3\cdot C$——CH===$C\cdot CH_3$ (Syst. No. 3565) (A. und C. COMBES, *Bl.* [3] 7, 791; s. auch MAJIMA, *B.* 41, 184). Acetylaceton reagiert mit Semicarbazid unter Bildung von 3.5-Dimethyl-pyrazol-1-carbonsäureamid (BOUVEAULT, *Bl.* [3] 19, 77; POSNER, *B.* 34, 3980). Gibt mit dem Methyläther des Isothioharnstoffes in alkal. Lösung das 2-Methylmercapto-4.6-dimethyl-pyrimidin (Syst. No. 3507) (WHEELER, JAMIESON, *Am.* 32, 356). Beim Einleiten von Äthylamin in Acetylaceton entsteht ein festes Additionsprodukt, das beim Erhitzen in die Verbindung $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot C_2H_5)\cdot CH_3$ übergeht (A. und C. COMBES, *Bl.* [3] 7, 781). Beim Erhitzen von Acetylaceton mit Diäthylamin im Rohr auf dem Wasserbade entsteht die Verbindung $CH_3\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot N(C_2H_5)_2$. Mit Trimethylamin und mit Triäthylamin verbindet sich Acetylaceton nicht (A. und C. COMBES, *Bl.* [3] 7, 783; MICHAEL, SMITH, *A.* 363, 46). Mit Äthylendiamin entsteht die Verbindung $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (A. und C. COMBES, *Bl.* [3] 7, 788). Beim Erwärmen mit Anilin auf dem Wasserbade entsteht ein Anil $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$, das beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure in α.γ-Dimethylchinolin übergeht (A. COMBES, *Bl.* [2] 49, 89). Mit α- und β-Naphthylamin erfolgt analoge Reaktion (A. COMBES, *C. r.* 106, 1536). Verhalten gegen Benzalanilin: SCHIFF, *B.* 31, 1392. Aus Acetylaceton oder seiner Natriumverbindung und Phenylisocyanat entsteht Diacetessigsäureanilid $(CH_3\cdot CO)_2CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (MICHAEL, *B.* 38, 34, 43; vgl. DIECKMANN, HOPPE, STEIN, *B.* 37, 4633). Acetylaceton gibt mit o-Phenylendiamin in alkoholisch-essigsaurer Lösung eine intensiv violette Färbung (zum Nachweis geeignet); auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich das Hydrochlorid der Verbindung $C_6H_4<\begin{smallmatrix}N:C(CH_3)\\N:C(CH_3)\end{smallmatrix}>CH_2$ (Syst. No. 3483) ab (THIELE, STEIMMIG, *B.* 40, 955). Mit 1.8-Diaminonaphthalin entsteht Methylperimidin $C_{10}H_6<\begin{smallmatrix}N\\NH\end{smallmatrix}>C\cdot CH_3$ (Syst. No. 3486) unter Abspaltung von Aceton (SACHS, *A.* 365, 162). Acetylaceton reagiert mit Phenylhydrazin unter Bildung von 1-Phenyl-3.5-dimethyl-pyrazol (Syst. No. 3467) (KNORR, *B.* 20, 1104). Liefert mit Benzoldiazoniumchloridlösung in essigsaurer Lösung Benzolazo-acetylaceton $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO\cdot CH_3)_2$ (Syst. No. 1976), mit den 3 Nitrobenzoldiazoniumchloriden auch in stark salzsaurer Lösung die entsprechenden Nitrobenzolazo-acetylacetone (Syst. No. 2068) (BÜLOW, SCHLOTTERBECK, *B.* 35, 2187).

Über die Reaktion zwischen Acetylaceton und Methylmagnesiumjodid vgl. ZELINSKY, *B.* 35, 2139; ZEREWITINOW, *B.* 41, 2243.

Bei der Einw. von Epichlorhydrin auf die Natriumverbindung des Acetylacetons entsteht neben NaCl, Essigester und anderen Produkten ein Alkohol $C_8H_{10}O_2$ = $CH_3\cdot C:CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot O$ (Ring C…O) oder $CH_3\cdot C:CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O$ (Ring C…O) (Syst. No. 2381) (HALLER, BLANC, *C. r.* 137, 1203). Die Natriumverbindung gibt mit Phthalylchlorid in Äther Phthalylacetylaceton $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot O\\C:C(CO\cdot CH_3)_2\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 2495) und (durch Umlagerung des

primär entstehenden Acetonylidenphthalids $C_6H_4\left<\begin{matrix}-CO\cdot O\\ -C:CH\cdot CO\cdot CH_3\end{matrix}\right>$ β-Aceto-α.γ-Diketohydrinden $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CH\cdot CO\cdot CH_3$ (Syst. No. 698) (Bülow, Deseniss, *B.* 37, 4380). Acetylaceton gibt mit C-Amino-1.3.4-triazol in siedendem absol. Alkohol in Gegenwart von Piperidin die Verbindung $\begin{array}{l}CH_3\cdot C{=\!=\!=}N{-\!-}C{=}N{-}CH\\ \qquad | \qquad\quad | \qquad \| \\ HC{=}C(CH_3){-}N{-\!-}N\end{array}$ (s. Syst. No. 4021) (Bülow, Haas, *B.* 42, 4640), mit N-1-Amino-1.3.4-triazol in siedendem Alkohol in Gegenwart von Piperidin die Verbindung $\begin{array}{l}CH_3\cdot C{=\!=\!=}N{-\!-}N{-}CH{=}N\\ CH:C(CH_3)\cdot C{=\!=\!=\!=}N\end{array}$ (s. Syst. No. 4021) (Bül., *B.* 42, 2212, 3555) und mit C-Aminotetrazotsäure in siedendem absol. Alkohol in Gegenwart von Piperidin die Verbindung $\begin{array}{l}CH_3\cdot C{=}N{-\!-\!-}C{=}N{-}N\\ HC{=}C(CH_3){-}N{-\!-\!-}N\end{array}$ (s. Syst. No. 4187) (Bül., *B.* 42, 4433).

Verwendung von Acetylaceton zur Titration von Eisen: Pulsifer, *Am. Soc.* 26, 967. Verwendung als Azokomponente: Höchster Farbw., D. R. P. 99381; *C.* 1898 II, 1231; D. R. P. 158148; *C.* 1905 I, 706; D. R. P. 160040; *C.* 1905 I, 1288.

Additionelle Verbindungen des Acetylacetons.

Verbindung mit Ammoniak, Ammoniumsalz (?) $C_5H_8O_2+NH_3$ (Michael, Hibbert, *B.* 40, 4383; vgl. dazu Hantzsch, *B.* 40, 3805). *B.* Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in eine ätherische Lösung von Acetylaceton (A. Combes, *A. ch.* [6] 12, 243). Blättchen. F: 65—67° (M., Hi.). Löst sich bei 0° in Toluol 1:460, in Alkohol 1:540 (M., Hi.). Ist bei —5° beständig (M., Hi.). Verliert bei gewöhnlicher Temp. an der Luft Ammoniak (A. C.). Zerfällt beim Aufbewahren in geschlossenem Gefäß oder beim Schmelzen auf dem Wasserbade im Ammoniakstrom in Wasser und Aminopentenon $CH_3\cdot CO\cdot CH:C(NH_2)\cdot CH_3$ (A. Combes, C. Combes, *Bl.* [3] 7, 779). — Acetylaceton-Aluminiumbromid $AlBr_3+C_5H_8O_2$. *B.* Aus Acetylaceton in Ligroin mittels $AlBr_3$ in CS_2 in der Kältemischung (Kohler, *Am.* 27, 255). Farblose Nadeln. — Acetylaceton-titantetrachlorid $TiCl_4+C_5H_8O_2$. *B.* Aus Acetylaceton und $TiCl_4$ in Chloroform (Rosenheim, Löwenstamm, Singer, *B.* 36, 1836). Gelbe Krystalle. Zerfließt an der Luft unter Salzsäureentwicklung. — Acetylaceton-antimonpentachlorid $SbCl_5+C_5H_8O_2$. *B.* Aus Acetylaceton und $SbCl_5$ in Kohlenstofftetrachlorid (R., L., S., *B.* 36, 1837). Hellgelbe Nadeln. Verliert an der Luft leicht HCl.

Salze und Komplexsalze des Acetylacetons[1].

$NaC_5H_7O_2$. *B.* Man trägt sehr fein zerteiltes Natrium in eine ätherische Lösung von Acetylaceton ein (A. Combes, *A. ch.* [6] 12, 245). Aus Acetylaceton in Alkohol mittels Natriumäthylat-Lösung (A. Com., *C. r.* 105, 869). Weißer, voluminöser Niederschlag. Unlöslich in Äther. Wird von Wasser sofort in Aceton und Natriumacetat zerlegt. — $Cu(C_5H_7O_2)_2$. (Zur Abscheidung und Identifizierung geeignet.) *B.* Fällt beim Vermischen von Kupferacetat-Lösung mit warmer gesättigter wäßr. Lösung von Acetylaceton nieder (A. Combes, *C. r.* 105, 870; Claisen, *B.* 22, 1010). Blaue Krystalle. Schmilzt nicht bis 230°. Sublimiert in hellblauen Nädelchen. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in Chloroform mit tiefblauer Farbe (Cl., *A.* 277, 170).

$Be(C_5H_7O_2)_2$. Das Molekulargewicht ist vaporimetrisch bestimmt. *B.* Aus Berylliumacetat und Acetylaceton in Wasser (A. Combes, *C. r.* 119, 1222). Platten (aus Alkohol). F: 108°. Kp: 270°. Sublimiert teilweise schon bei 100° (A. C.). D^{22}_{4}: 1,168 (Parsons, *Am. Soc.* 26, 732; *Z. a. Ch.* 40, 412). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther, CS_2, schwer in kaltem Wasser (P.). — $Mg(C_5H_7O_2)_2$. *B.* Aus Acetylaceton in siedendem Wasser mittels $MgCO_3$ (A. Combes, *C. r.* 105, 869). Aus Acetylaceton in Alkohol mittels MgO (Tanatar, Kurowski, *C.* 1908 II, 1096). Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol. — $Ca(C_5H_7O_2)_2+2H_2O$. *B.* Aus Acetylaceton in Wasser mittels $CaCO_3$ (Ta., Ku., *C.* 1908 II, 1096). Nadeln. Unlöslich in Wasser. — $Sr(C_5H_7O_2)_2+2H_2O$. Tafeln. Unlöslich (Ta., Ku., *C.* 1908 II, 1096). — $Ba(C_5H_7O_2)_2+2H_2O$. Tafeln. Unlöslich (Ta., Ku., *C.* 1908 II, 1096). — $Zn(C_5H_7O_2)_2$. Das Molekulargewicht ist vaporimetrisch bestimmt (Gach, *M.* 21, 116). *B.* Aus $ZnCO_3$ und Acetylaceton (G., *M.* 21, 111; Ta., Ku., *C.* 1908 II, 1096). Nadeln. Schmilzt bei 124° unter Sublimation und teilweiser Zers. (G.,). F: 130° (Ta., Ku.). Läßt sich unter 350 mm

[1]) Die Anordnung der Salze erfolgt abweichend von der auf S. 33 aufgestellten Elementenliste, indem mit Rücksicht auf die Komplexbildung die Verbindungen mit Borsäure, Kieselsäure und Titansäure, die auch als Ester dieser Säuren aufgefaßt werden können, zum Schluß abgehandelt werden.

Druck unzersetzt destillieren. Leicht löslich in heißem Wasser, Benzol, Aceton. Wird durch warmes Wasser zersetzt. — $Cd_2O(C_5H_7O_2)_2$. *B.* Aus Acetylaceton in Wasser mittels CdO oder aus Acetylacetonnatrium mittels $CdCl_2$ (TA., KU., *C.* 1908 II, 1096). Weiß. Amorph. Unlöslich. — $Hg(C_5H_7O_2)_2$. *B.* Aus Acetylacetonnatrium und $HgCl_2$ (TA., KU., *C.* 1908 II, 1096). Unlöslich. Das Quecksilber wird durch Schwefelammonium, aber nicht durch Kalilauge gefällt. — $Hg(OH)(C_5H_7O_2)$. *B.* Aus rotem HgO und Acetylaceton (GACH, *M.* 21, 113). Weißes Pulver. Zersetzt sich bei 105—110°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther.

Borderivate des Acetylacetons s. S. 784. — $Al(C_5H_7O_2)_3$. Das Molekulargewicht ist vaporimetrisch von A. COMBES (*C. r.* 108, 406; *Bl.* [3] 1, 345), kryoskopisch in Benzol von URBAIN und DEBIERNE (*C. r.* 129, 304) und ebullioskopisch in Schwefelkohlenstoff von KOHLER (*Am.* 24, 386) und von BILTZ (*A.* 331, 349) bestimmt worden. *B.* Aus Acetylaceton und wasserfreiem $AlCl_3$ in Chloroform (URBAIN, DEBIERNE, *C. r.* 129, 302, 304). Aus $AlCl_3$ in Wasser durch Fällen mit Acetylaceton und Ammoniak (B., *A.* 331, 349). Aus $Al(OH)_3$ und Acetylaceton (G., *M.* 21, 100). Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Acetylaceton aus Acetylchlorid und $AlCl_3$ (A. COMBES, *A. ch.* [6] 12, 252; *Bl.* [3] 1, 345). Monokline (v. LANG, *Z. Kr.* 40, 622) Säulen. F: 193—194° (A. COM., *C. r.* 108, 406; *Bl.* [3] 1, 345), 191° (G., *M.* 21, 99; HANTZSCH, DESCH, *A.* 323, 18). Siedet unzersetzt bei 314—315° (korr.) (A. COM., *C. r.* 108, 406; *Bl.* [3] 1, 345). Unlöslich in Ligroin und Benzin; schwer löslich in Wasser; löslich in Alkohol, Äther und Chloroform; sehr leicht in Benzol. Elektrische Leitfähigkeit: HANTZSCH, DESCH, *A.* 323, 18. Färbt sich mit $FeCl_3$ in wäßriger Lösung schwach rot. Wird in äther. Lösung von H_2O_2 nicht angegriffen (H., D.). Wird von kalten Säuren nicht zersetzt (A. COM., *A. ch.* [6] 12, 253) und ist auch gegen Ammoniak beständig (A. COM., *Bl.* [3] 1, 345). — $In(C_5H_7O_2)_3$. (Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch bestimmt.) Prismen. F: 280°. Nicht unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in kochendem Alkohol (CHABRIÉ, RENGADE, *C. r.* 131, 1302; 132, 473; *Bl.* [3] 25, 569). Durchlässigkeit für X-Strahlen: BENOIST, *C. r.* 132, 773. — $La(C_5H_7O_2)_3$. *B.* Aus Lanthanhydroxyd und Acetylaceton in Alkohol (HANTZSCH, DESCH, *A.* 323, 26). Aus Lanthanammoniumnitrat in Wasser mittels ammoniakalischen Acetylacetons (BILTZ, *A.* 331, 347). Krystalle mit 2 Mol. Wasser (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 185° (BI.). Elektrische Leitfähigkeit: H., D., *A.* 323, 26. Wird durch HCl rasch, aber nicht vollständig in Lanthanchlorid und freies Acetylaceton zersetzt (H., D.). — $Ce(C_5H_7O_2)_3 + 3H_2O$. Gelber krystallinischer Niederschlag. F: 145°. Geht im Exsiccator über in $Ce(C_5H_7O_2)_3$ (BILTZ, *A.* 331, 345). — $Ce(C_5H_7O_2)_3$. Braun. F: 131—132°. Leicht löslich in Alkohol. Die alkoh. Lösung gibt beim Erwärmen mit $AuCl_3$ eine dunkelrote Färbung (BILTZ, *A.* 331, 346). — $[Ce(C_5H_7O_2)_3]_2 + NH_3$. Krystalle (BI., *A.* 331, 346). — $Pr(C_5H_7O_2)_3$. Grünlicher krystallinischer Niederschlag. F: 146°. Löslich in CS_2, Äther, Chloroform, Benzol, Alkohol. Bestimmung des Molekulargewichts: BILTZ, *A.* 331, 344; s. auch BI., *A.* 331, 342. — $Nd(C_5H_7O_2)_3$. Violette Krystallmasse. F: 144—146°. Bestimmung des Molekulargewichtes: BI., *A.* 331, 344; s. auch BI., *A.* 331, 342. — $[Di(C_5H_7O_2)_3]_2 + 2NH_3$. (Di = Gemisch von Pr und Nd.) Prismen (BI., *A.* 331, 341). — $Sm(C_5H_7O_2)_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 146—147°. Löslich in CCl_4, CS_2. Bestimmung des Mol.-Gew.: BI., *A.* 331, 345.

Siliciumderivate und Titanderivate des Acetylacetons s. S. 784. — $Zr(C_5H_7O_2)_4 + 10H_2O$. Krystalle (BILTZ, CLINCH, *Z. a. Ch.* 40, 219). — $Zr(C_5H_7O_2)_4$. Nadeln (aus absol. Alkohol). Sintert bei 185°. Schmilzt bei 194—195° (BI., C., *Z. a. Ch.* 40, 219). — $Th(C_5H_7O_2)_4$. *B.* Aus Thoriumhydroxyd in Alkohol mittels Acetylacetons (URBAIN, *Bl.* [3] 15, 348). Aus Thoriumnitrat in Wasser mittels ammoniakalischen Acetylacetons (BI., *A.* 331, 336). Prismen (aus Chloroform oder Äther). Krystallographisches: URBAIN. F: 171° bis 172° (U.), 171° (BI.). Sublimiert im Vakuum (U.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, weniger in Äther, schwer in Wasser (U.). Bestimmung des Molekulargewichts: BI., *A.* 331, 338. — $[Th(C_5H_7O_2)_4]_2 + NH_3$. *B.* Beim Einleiten von NH_3 in die alkoh. Lösung von Thoriumacetylaceton (BI., *A.* 331, 337). Rechtwinklig begrenzte Prismen. — $SnCl_2(C_5H_7O_2)_2$. Zur Zusammensetzung vgl. DILTHEY, *A.* 344, 339. *B.* Aus Acetylaceton und Zinntetrachlorid in Chloroform (DIL., *B.* 36, 929; ROSENHEIM, LÖWENSTAMM, SINGER, *B.* 36, 1836). Aus Acetylacetonkupfer in Chloroform mittels $SnCl_4$ (DIL., *A.* 344, 339). Prismen (aus Alkohol). F: 202° (Zers.) (DIL.). Leicht löslich in Chloroform, heißem Eisessig, Alkohol; unlöslich in Ligroin, Benzol, Äther, Wasser.

$Cl_4SbC_5H_7O_2$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch bestimmt (DILTHEY, *A.* 344, 341). *B.* Aus Acetylaceton und $SbCl_5$ in siedendem Chloroform (ROSENHEIM, LÖWENSTAMM, SINGER, *B.* 36, 1837). Gelbe prismatische Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 127°, (R., L., S.), 137° (DIL.). Löslich in Chloroform, Benzol; unlöslich in Wasser.

$Cr(C_5H_7O_2)_3$. Das Molekulargewicht ist von URBAIN und DEBIERNE (*C. r.* 129, 304) kryoskopisch und von GACH (*M.* 21, 115) vaporimetrisch bestimmt. *B.* Aus $Cr(OH)_3$ und Acetylaceton (U., DEB.; G.). Aus $Cr(NO_3)_3$ und Acetylaceton (G.). Rotviolette Krystalle. F: 214° (U., DEB.), 216° (G.). Siedet unzers. bei 340° (U., DEB.). Der Dampf ist grün (U.,

Deb.). Läßt sich im Vakuum sublimieren (G.). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und Petroläther (G.). — $Mo(C_5H_7O_2)_3$. *B.* Aus MoO_3 und Acetylaceton in Wasser (G., *M.* 21, 112). Gelbe Krystalle. Sublimiert oberhalb 90°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol. — $MoO_2(C_5H_7O_2)_2$. *B.* Durch Kochen von Acetylaceton mit feingepulvertem $MoO_3 + 2H_2O$ oder Dimethylmolybdat oder Oxaldimolybdänsäure in Alkohol (Rosenheim, Bertheim, *Z. a. Ch.* 34, 439). Gelbe Krystalle. Unlöslich in Wasser. — $U(C_5H_7O_2)_4$. Olivgrüne Blättchen (aus Äther). F: 176° (Biltz, Clinch, *Z. a. Ch.* 40, 220). — $UO_2(C_5H_7O_2)_2 + H_2O$. Orangegelb (Bi., Cl., *Z. a. Ch.* 40, 221).

$Mn(C_5H_7O_2)_3$. Das Molekulargewicht ist von Urbain und Debierne (*C. r.* 129, 304) kryoskopisch und von Gach (*M.* 21, 116) vaporimetrisch bestimmt. *B.* Aus Mangansesquioxyd und Acetylaceton in Wasser (U., Deb.). Aus Acetylaceton und Mangancarbonat in Wasser (G.). Schwarze glänzende Krystalle (aus Äther), die sich zu einem grünlichbraunen Pulver zerreiben lassen. F: 172°. Zersetzt sich bei weiterem Erhitzen (U., Deb.). Gach (*M.* 21, 109) erhielt dunkelbraune, stark glänzende Krystalle, die im Vakuum unzersetzt sublimieren, sich unter gewöhnlichem Druck bei 130° zu zersetzen beginnen und außer in Petroläther leicht löslich sind. — $Mn(C_5H_7O_2)_2 + MnO$ oder $Mn(C_5H_7O_2)_2 + Mn(OH)(C_5H_7O_2)$. Hellgelbe Krystalle (aus Chloroform oder Wasser). Beginnt bei 60° sich zu zersetzen. Löslich in Wasser, Chloroform und Alkohol (G., *M.* 21, 110). — $Fe(C_5H_7O_2)_3$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch bestimmt (Urbain, Debierne, *C. r.* 129, 303). *B.* Aus Acetylaceton und $Fe(OH)_3$ in Wasser (U., Deb., *C. r.* 129, 303). Aus Acetylaceton in alkoh. Lösung mittels einer konz. wäßr. Lösung von $FeCl_3$ und Natriumacetat (Hantzsch, Desch, *A.* 323, 13). Tiefrote rhombische (v. Lang, *Z. Kr.* 40, 621) Tafeln. F: 184° (U., Deb.), 179° (H., Desch). Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol, weniger löslich in Äther, fast unlöslich in Wasser (U., Deb.). Elektrische Leitfähigkeit: H., Desch, *A.* 323, 14. Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (U., Deb.). Reagiert bei gewöhnlicher Temperatur in wäßr. Lösung weder mit Ferrocyankalium noch Rhodankalium. Durch Ammoniak wird langsam und teilweise, durch Alkalien sofort und vollständig Ferrihydroxyd gefällt. Trocknes Ammoniak wirkt nicht ein. Äußerst beständig gegen Säuren in wäßr. Lösung; dagegen zersetzt Chlorwasserstoff in nicht wäßr. Lösung sofort und völlig (H., Desch). Wird in äther. Lösung durch Schwefelwasserstoff unter Bildung von Eisensulfid zersetzt (H., Desch). Durch Schwefelammonium wird das Eisen vollständig gefällt (A. Combes, *Bl.* [3] 1, 345). — $Co(C_5H_7O_2)_2$. Das Molekulargewicht ist vaporimetrisch bestimmt (Gach, *M.* 21, 115). *B.* Neben $Co(C_5H_7O_2)_3$ aus feuchten $Co(OH)_2$ und Acetylaceton (G., *M.* 21, 105). Rosenrote Nadeln (aus Chloroform). Rote Krystalle mit 1 Mol. Aceton (aus Aceton). Rote Krystalle mit 1 Mol. Alkohol (aus Alkohol). Sublimiert in rubinroten Krystallen. Löslich in warmem Wasser und in organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther. — $Co(C_5H_7O_2)_2 + 2NH_3$. Braune Krystalle (Biltz, Clinch, *Z. a. Ch.* 40, 223). — $Co(C_5H_7O_2)_3$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch bestimmt (Urbain, Debierne, *C. r.* 129, 304). *B.* Aus Kobaltsesquioxyd und Acetylaceton in Wasser (U., Deb.). Aus feuchtem $Co(OH)_2$ und Acetylaceton, neben $Co(C_5H_7O_2)_2$ (Gach, *M.* 21, 105). Schwarze Krystalle, die sich zu einem grünen Pulver zerreiben lassen (U., Deb.). Grüne Würfel (aus Chloroform) (G.). F: 240° (U., Deb.), 241° (G.). Löst sich in organischen Lösungsmitteln mit grüner Farbe. — $Ni(C_5H_7O_2)_2$. Das Molekulargewicht ist vaporimetrisch bestimmt (Gach, *M.* 21, 115). *B.* Aus Acetylaceton und $Ni(OH)_2$ (G., *M.* 21, 103). Hellgrüne Krystalle mit 1 Mol. Alkohol (aus Alkohol). Verliert den Alkohol im Toluolbade. Läßt sich im Vakuum in grünen Krystallen sublimieren. F: 228°. Kp_{11}: 220—235°. Löslich in Wasser, Chloroform, Alkohol, Benzol; unlöslich in Äther und Ligroin. — $Ni(C_5H_7O_2)_2 + 2NH_3$. Blaßblaue Krystalle (Bi., Cl., *Z. a. Ch.* 40, 223).

$Pt(C_5H_7O_2)_2$. *B.* Man versetzt K_2PtCl_4-Lösung mit Kalilauge und erwärmt bis die Flüssigkeit braungelb geworden ist; hierauf setzt man Acetylaceton hinzu und erwärmt bis zur Abscheidung eines gelben Niederschlags (Werner, *B.* 34, 2584). Vierkantige gelbe Säulen aus Benzol. Löslich in organischen Mitteln. Reagiert nicht mit $FeCl_3$. — $ClPtC_5H_7O_2 + C_5H_8O_2$. *B.* Wird aus der Lösung der zugehörigen Alkalisalze $ClPtC_5H_7O_2 + MeC_5H_7O_2$ (s. u.) durch Mineralsäure gefällt; die zunächst erhaltene Verbindung ist die Enolform (in Wasser leichter löslich, durch Säure wieder ausfällbar) und geht allmählich in die Ketoform (schwerer löslich, nicht fällbar) über (W., *B.* 34, 2584). Leicht löslich in Chloroform, Benzol, weniger in Alkohol, fast unlöslich in Äther. Leicht löslich in Alkalien. — $ClPtC_5H_7O_2 + NaC_5H_7O_2 + 2H_2O + CHCl_3$. *B.* Man erhitzt die wäßr. Lösung des Salzes $ClPtC_5H_7O_2 + NaC_5H_7O_2 + NaCl + 5H_2O$ und krystallisiert den durch Abkühlen und Aussalzen erhaltenen Niederschlag aus Chloroform (W., *B.* 34, 2584). Grünlich gelbe Nadeln. In Wasser mit gelber Farbe sehr leicht löslich. — $ClPtC_5H_7O_2 + NaC_5H_7O_2 + NaCl + 5H_2O$. *B.* Ein warmes Gemisch von K_2PtCl_4-Lösung und Acetylaceton wird mit Natronlauge versetzt (W., *B.* 34, 2584). Goldgelbe Säulen. Die wäßr. Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine dunkelrote Färbung. — $ClPtC_5H_7O_2 + KC_5H_7O_2$. *B.* Krystallisiert aus der Mutterlauge der Ver-

bindung $ClPtC_5H_7O_2+KCl$ (s. u.) bei längerem Stehen aus (W., *B.* 34, 2584). Hellgelbe derbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Mitteln. Die konz. Lösung gibt mit $FeCl_3$ einen braunen Niederschlag, der in Wasser mit rotbrauner Farbe löslich ist. Salzsäure schlägt aus der wäßr. Lösung des Salzes die freie Säure $ClPtC_5H_7O_2+C_5H_8O_2$ (s. S. 783) nieder. — $ClPtC_5H_7O_2+RbC_5H_7O_2$. *B.* Man versetzt eine Lösung der freien Säure $ClPtC_5H_7O_2+C_5H_8O_2$ (s. S. 783) in Ammoniak mit Rubidiumchlorid (W., *B.* 34, 2590). Goldgelbe Nadeln aus verd. Alkohol. — $ClPtC_5H_7O_2+KCl$. *B.* Eine siedende Lösung von K_2PtCl_4 wird mit Acetylaceton und Kalilauge versetzt; nach kurzer Zeit scheidet sich die Verbindung in orangegelben Tafeln aus (W., *B.* 34, 2584). Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Mitteln. Die wäßr. Lösung wird durch Salzsäure nicht gefällt. Mit $FeCl_3$ entsteht keine Rotfärbung. — $Cl_2Pt(C_5H_7O_2)_2+HCl$. *B.* Durch Lösen von Platintetrachlorid in wäßr. Acetylaceton (ROSENHEIM, LÖWENSTAMM, SINGER, *B.* 36, 1838). Purpurrote luftbeständige Nadeln.

Acetylacetonboroniumsalze $[(C_5H_7O_2)_2B]Ac$. *B.* Das Chlorid oder dessen Salzsäureadditionsprodukt scheidet sich beim Hinzufügen einer äther. Lösung von Bortrichlorid zu einer ebensolchen Lösung von Acetylaceton aus; man erhält aus diesem unbeständigen Reaktionsprodukte die Doppelsalze durch Lösen in Chloroform oder Eisessig und Zugabe einer Lösung des betreffenden Salzes in den entsprechenden Lösungsmitteln (DILTHEY, *A.* 344, 326). — Perjodid $[(C_5H_7O_2)_2B]I_3$. *B.* Man sättigt eine Chloroformlösung des aus Bortrichlorid und Acetylaceton erhältlichen Reaktionsproduktes mit Jodwasserstoff und behandelt das Jodid in Eisessig mit einer Lösung von Jod in Eisessig (DIL., *A.* 344, 329). Glänzende rotbraune Krystalle. — $[(C_5H_7O_2)_2B]AuCl_4$. Blättchen. F: 135°. Löslich in Chloroform (DIL., *A.* 344, 328). — $[(C_5H_7O_2)_2B]ZnCl_3$. Weiße Krystalle. F: 206° (Zers.). Unlöslich (DIL., *A.* 344, 330). — $[(C_5H_7O_2)_2B]_2SnCl_6$. Weiße Prismen. F: 210—212° (DIL., *A.* 344, 330). — $[(C_5H_7O_2)_2B]FeCl_4$. Citronengelbe Blättchen. F: 137° (Zers.). Löslich in Chloroform (DIL., *A.* 344, 327). — $[(C_5H_7O_2)_2B]_2PtCl_6$. Rotgelbe Krystalle. Schwärzt sich gegen 180°. Schmilzt nicht bis 300° (DIL., *A.* 344, 328).

Acetylacetonsiliconiumsalze $[(C_5H_7O_2)_3Si]Ac$. Zur Konstitution vgl. DILTHEY, *A.* 344, 304. *B.* Das Chlorid-hydrochlorid entsteht aus Acetylaceton und Siliciumtetrachlorid in Chloroform (DIL., *B.* 36, 926) oder in siedendem Äther (ROSENHEIM, LÖWENSTAMM, SINGER, *B.* 36, 1834). Das Chlorid-hydrochlorid entsteht auch aus Acetylaceton und Silicochloroform in Chloroform (DIL., *A.* 344, 325). — $[(C_5H_7O_2)_3Si]Cl_2H$. An der Luft leicht verwitternde Prismen (aus Chloroform und Äther). F: 85—89° (DIL., *B.* 36, 926). Leicht löslich in Chloroform, Alkohol; unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin. Wasser spaltet in Salzsäure, Acetylaceton und Kieselsäure. Löst sich in konz. Schwefelsäure und Salpetersäure unter Salzsäureentwicklung. Alkalien lösen mit citronengelber Farbe. Brom erzeugt einen aus Chloroform und Äther in rotgelben, bei 122° verkohlenden Nädelchen krystallisierenden Körper (DIL., *B.* 36, 927; vgl. auch DIL., *B.* 36, 1596). — Jodid $[(C_5H_7O_2)_3Si]I$. *B.* Beim Einleiten von Jodwasserstoff in die Eisessiglösung des Acetylacetonsiliconiumchlorid-hydrochlorids (DIL., *A.* 344, 314). Nadeln aus Äther. — Perjodid $[(C_5H_7O_2)_3Si]I_3$. Violette Nadeln (aus Chloroform und Äther) (DIL., *A.* 344, 315). — $[(C_5H_7O_2)_3Si]ZnCl_3$. Nadeln. Bräunt sich gegen 240°; schmilzt nicht bis 300° (DIL., *A.* 344, 314). — $[(C_5H_7O_2)_3Si]_2SnCl_6$ (DIL., *A.* 344, 314). *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Acetylacetonsiliconiumchlorid-hydrochlorid und 1 Mol.-Gew. $SnCl_4$ in Chloroform (DIL., *B.* 36, 929). Nadeln (aus Eisessig). F: 214—216°. — $[(C_5H_7O_2)_3Si]SnCl_5$ (DIL., *A.* 344. 314). *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Acetylacetonsiliconiumchlorid-hydrochlorid und 1 Mol.-Gew. $SnCl_4$ in Chloroform (DIL., *B.* 36, 929). Blättchen. F: 140°. — $[(C_5H_7O_2)_3Si]FeCl_4$. Grünlichgelbe Nadeln (aus Chloroform). F: 186—187° (Zers.) (DIL., *B.* 36, 928). Sehr leicht löslich in kaltem Chloroform, Wasser; löslich in heißem Eisessig und Alkohol; unlöslich in Äther, Ligroin. Liefert mit Brom in Chloroform schokoladenbraune, bei 157—158° schmelzende Blättchen. — $[(C_5H_7O_2)_3Si]AuCl_4$. Goldgelbe Nadeln (aus Chloroform + Äther). F: 162—163° (DIL., *B.* 36, 928). Löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform; unlöslich in Äther, Ligroin. — $[(C_5H_7O_2)_3Si]_2PtCl_6$. Rötlichgelbe Prismen (DIL., *B.* 36, 929).

Acetylacetontitanoniumsalze $[(C_5H_7O_2)_3Ti]Ac$. Zur Konstitution vgl. DILTHEY, *A.* 344, 305, 335. — $[(C_5H_7O_2)_3Ti]_2TiCl_6$. *B.* Aus Acetylaceton und $TiCl_4$ in Chloroform oder Eisessig (DIL., *B.* 37, 589; vgl. ROSENHEIM, LÖWENSTAMM, SINGER, *B.* 36, 1833). Rotgelbe Krystalle (aus Eisessig). Zersetzlich (DIL.). — $[(C_5H_7O_2)_3Ti]FeCl_4$. *B.* Zu einer Lösung von Acetylaceton in Eisessig gibt man $FeCl_3$ und darauf $TiCl_4$ (DIL., *B.* 37, 590). Rotgelbe Speere. Wird von Wasser zersetzt. — $[(C_5H_7O_2)_3Ti]_2PtCl_6$. Braungelbe Prismen (DIL., *B.* 37, 591).

Funktionelle Derivate, Substitutionsprodukte und Mercaptole des Acetylacetons.

Äthyläther der Enolform des Acetylacetons $C_7H_{12}O_2 = CH_3\cdot C(O\cdot C_2H_5):CH\cdot CO\cdot CH_3$ s. Syst. No. 114.

Acetylacetonperoxyd $(C_5H_{10}O_4)_n$. *B.* Aus Acetylaceton und H_2O_2 in schwefelsaurer Lösung (PASTUREAU, *Bl.* [4] 5, 228). — Glasig. Sehr explosiv. Mit Wasserdampf nicht flüchtig.

Acetylacetonimid $C_5H_9ON = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH_3$ oder **2-Aminopenten-(2)-on-(4), „Acetylacetonamin"** $CH_3\cdot CO\cdot CH:C(NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Man leitet Ammoniakgas in Acetylaceton, erwärmt, sobald die Masse fest wird, auf dem Wasserbade und behandelt die Schmelze mit Ammoniak bis zur Sättigung (A. COMBES, C. COMBES, *Bl.* [3] 7, 779). — Zerfließliche Krystalle. F: 43°. Kp: 209°. Leicht löslich in kaltem Wasser. — Bei der Einw. von gasförmigem Chlorwasserstoff auf die äther. Lösung entsteht ein sehr unbeständiges Hydrochlorid $C_5H_9ON+HCl$, das an der trocknen Luft den Chlorwasserstoff vollständig abgibt (A. C., C. C.). Zerfällt durch verd. Säuren oder beim Erwärmen mit Wasser in Acetylaceton und NH_3. Liefert mit Hydroxylamin Dimethyloxazol und Acetylacetondioxim. Beim Erhitzen mit CH_3I im Rohr auf 100° entstehen Ammoniumjodid und 3-Methyl-pentandion-(2.4) neben basischen Produkten. Gibt mit Phenylhydrazin 1-Phenyl-3.5-dimethyl-pyrazol (A. C., C. C.). Liefert mit Chloracetylchlorid in Gegenwart von Pyridin die Verbindung $CH_3\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_2Cl)\cdot C(:NH)\cdot CH_3$ (Syst. No. 100) (BENARY, *B.* 42, 3919). Mit Malonester und Natriumäthylat entsteht 6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin-5-carbonsäureester, mit Malonamid das Amid dieser Säure (KNOEVENAGEL, CREMER, *B.* 35, 2393). Verbindet sich mit Äthylidenmalonester zu der Verbindung $CH_3\cdot C(:NH)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO\cdot O\cdot C_2H_5)_2$ (Syst. No. 297) (K., *B.* 36, 2189). — $Cu(C_5H_8ON)_2$. Krystalle (A. C., C. C.).

Pentan-dioxim-(2.4), Acetylacetondioxim $C_5H_{10}O_2N_2 = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot C(NH\cdot OH):CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetylaceton und Hydroxylamin (A. COMBES, *A. ch.* [6] 12, 215). Beim Erhitzen von Sorbinsäure mit einer methylalkoh. Lösung von Hydroxylamin auf 100° (FEIST, *B.* 37, 3316). — *Darst.* Durch Eintragen von 100 g Acetylaceton in eine Lösung von 207 g salzsaurem Hydroxylamin in 400 g Wasser, welche mit 208,5 g K_2CO_3 neutralisiert ist (HARRIES, HAGA, *B.* 31, 550; 32, 1192). Man befreit das Dioxim von beigemengtem Dimethylisoxazol $\begin{array}{c} CH_3\cdot C\text{—}CH=C\cdot CH_3 \\ N\text{————}O \end{array}$ durch Trocknen bei 80° (TAFEL, PFEFFERMANN, *B.* 36, 221). — Prismen (aus Äther). Läßt sich in kleinen Mengen aus Wasser umkrystallisieren (T., PF.). F: 149—150° (A. C.). Nicht sehr leicht löslich in Äther (A. C.). — Geht beim Erhitzen auf 140°, sowie bei längerem Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Hydroxylamin in Dimethyl-isoxazol über (T., PF.). Reduziert FEHLINGsche Lösung in der Kälte (F.). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol das labile, mit Natriumamalgam und Essigsäure das stabile 2.4-Diaminopentan (H., H.). Bei der elektrolytischen Reduktion entstehen 3.5-Dimethyl-pyrrazolidin und kleine Mengen des stabilen 2.4-Diamino-pentans (T., PF., *B.* 36, 221).

3-Chlor-pentandion-(2.4), Chlor-diacetyl-methan, Chlor-acetylaceton $C_5H_7O_2Cl = CH_3\cdot CO\cdot CHCl\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetylaceton und 1 Mol. SO_2Cl_2 (A. COMBES, *C. r.* 111, 273). — Flüssig. Kp: 156° (A. C., *C. r.* 111, 273). — Beim Kochen mit alkoholischem Kaliumacetat entsteht $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$, beim Kochen mit Eisessig und Kaliumacetat wird aber das Diketonderivat $(CH_3\cdot CO)_2CH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ gebildet (A. C., *C. r.* 111, 421). — $Cu(C_5H_6O_2Cl)_2$. Grüne Nadeln (A. C., *C. r.* 111, 273).

3.3-Dichlor-pentandion-(2.4), Dichlor-diacetyl-methan $C_5H_6O_2Cl_2 = CH_3\cdot CO\cdot CCl_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Chlor-pentandion-(2.4) und SO_2Cl_2 (A. COMBES, *C. r.* 111, 274). — Kp_{18-20}: 87°. Gibt keine Metallverbindungen.

1.1.1.5.5.5-Hexachlor-pentandion-(2.4), Bis-[trichloracetyl]-methan $C_5H_2O_2Cl_6 = CCl_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CCl_3$. *B.* Beim Sättigen von Acetylaceton mit Chlorgas, zuletzt in der Wärme und an der Sonne; man fraktioniert das Produkt im Vakuum (A. COMBES, *A. ch.* [6] 12, 237). — Flüssig. Kp: 190—195° bei 20 mm. — Wird von Natronlauge in Trichloraceton (vgl. SCHLOTTERBECK, *B.* 42, 2562) und Trichloressigsäure zerlegt.

Oktachlor-pentandion-(2.4), Oktachlor-acetylaceton $C_5O_2Cl_8 = CCl_3\cdot CO\cdot CCl_2\cdot CO\cdot CCl_3$. *B.* Man löst 2.2.4.4.6.6-Hexachlor-cyclohexantrion-(1.3.5) (s. Syst. No. 694) im gleichen Gewicht Eisessig, der mit Chlor gesättigt ist und fügt unter guter Kühlung Chlor-Hydrat, das durch Abpressen möglichst vom Wasser befreit ist, hinzu (ZINCKE, KEGEL, *B.* 23, 240). — Dicke Nadeln oder Prismen (aus Ligroin). F: 42—43°. Kp: 165—168° bei 30—32 mm. — Wird durch Erhitzen mit Wasser in Trichloressigsäure und Pentachloraceton zerlegt. Ammoniak erzeugt Trichloracetamid.

1.1.3.3.5.5-Hexachlor-1.5-dibrom-pentandion-(2.4), Dichlor-bis-[dichlorbrom-acetyl]-methan, Hexachlor-dibrom-acetylaceton $C_5O_2Cl_6Br_2 = CCl_2Br\cdot CO\cdot CCl_2\cdot CO\cdot CCl_2Br$. *B.* Man fügt zu einer Lösung von 1 Tl. 2.2.4.4.6.6-Hexachlor-cyclohexantrion-(1.3.5) in 1 Tl. Eisessig $1^1/_2$ Tle. Brom und dann 50—60 Tle. Eiswasser; man läßt einige Stunden stehen (ZINCKE, KEGEL, *B.* 23, 235). — Nadeln (aus Ligroin). F: 57—58°; Kp: 200° bis

201° bei 25—26 mm. Sehr leicht löslich in Alkohol usw. — Wird von verd. Kali in der Kälte nicht angegriffen. Konz. Kalilauge bewirkt Spaltung in Dichloressigsäure und Dichlorbromessigsäure. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° entstehen Tetrachlorbromaceton, Dichlorbrommethan und CO_2. NH_3 erzeugt Dichlorbromacetamid. Anilin erzeugt Dichloracetanilid und Bromacetanilid.

Pentabrom-acetylaceton $C_5H_3O_2Br_5 = CH_2Br\cdot CO\cdot CBr_2\cdot CO\cdot CHBr_2$ (?). *B.* Man läßt 5 g Dehydracetsäure (Syst. No. 2491) oder Dehydracetcarbonsäure (Syst. No. 2621) 10 bis 12 Stunden lang mit 25—30 g trocknem Brom stehen; man versetzt mit $NaHSO_3$-Lösung und H_2SO_4 und erwärmt den entstandenen Niederschlag mit Soda, wobei Pentabromacetylaceton ungelöst bleibt (v. PECHMANN, NEGER, *A.* 273, 203). — Nädelchen. F: 79°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Kalilauge. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

1.3.5-Trichlor-1.1.3.5.5-pentabrom-pentandion-(2.4), Chlor-brom-bis-[chlordibromacetyl]-methan $C_5O_2Cl_3Br_5 = CClBr_2\cdot CO\cdot CClBr\cdot CO\cdot CClBr_2$. *B.* Beim Eintragen einer Lösung von Trichlorphloroglucin in Eisessig in überschüssiges Bromwasser oder beim Behandeln einer Lösung von Tribromphloroglucin in Eisessig mit Chlor-hydrat (ZINCKE, KEGEL, *B.* 23, 1720). — Glasglänzende Nadeln (aus Ligroin). F: 93—98°. Leicht löslich in Alkohol usw. Die Lösungen in Ligroin und namentlich in Äther sind unbeständig. — Ammoniak erzeugt Chlordibromacetamid.

1.1.1.5.5.5-Hexabrom-pentandion-(2.4), Bis-[tribromacetyl]-methan $C_5H_2O_2Br_6 = CBr_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CBr_3$. *B.* Aus Acetylaceton und überschüssigem Brom; man preßt die gebildeten Krystalle ab und krystallisiert sie aus absol. Äther um (A. COMBES, *A. ch.* [6] 12, 240). — Nadeln. F: 107—108°. Wird durch Alkohol zersetzt. — Natronlauge bewirkt Spaltung in Tribromaceton und Tribromessigsäure.

1.1.1.3.3.5.5-Heptabrom-pentandion-(2.4), Heptabrom-acetylaceton $C_5HO_2Br_7 = CBr_3\cdot CO\cdot CBr_2\cdot CO\cdot CHBr_2$. *B.* Entsteht, neben Oktabromacetylaceton und 2.2.4.4.6.6-Hexabrom-cyclohexantrion-(1.3.5), bei allmählichem Versetzen einer auf 40° erwärmten Lösung von 10 g Phloroglucin in 1 Liter Wasser mit 70 g Brom (ZINCKE, KEGEL, *B.* 23, 1723). Man extrahiert das gut über Schwefelsäure getrocknete Reaktionsprodukt mit kaltem CS_2 und fügt zur Lösung wenig Ligroin. Erst scheidet sich Oktabromacetylaceton ab; auf weiteren Zusatz von Ligroin krystallisiert Hexabromcyclohexantrion und zuletzt Heptabromacetylaceton aus, das man mechanisch von Verunreinigungen befreit. — Prismen (aus CS_2 und Ligroin) oder Blättchen (aus Ligroin). F: 93—94°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und CS_2, schwerer in Ligroin und kaltem Eisessig. Unlöslich in Natronlauge. Beim Erhitzen mit Wasser auf 160° entsteht Pentabromaceton. Ammoniak erzeugt Tribromacetamid. Scheidet aus KI Jod ab.

Oktabrom-pentandion-(2.4), Oktabrom-acetylaceton, Phlorobromin $C_5O_2Br_8 = CBr_3\cdot CO\cdot CBr_2\cdot CO\cdot CBr_3$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von 1 Tl. wasserhaltigem Phloroglucin in 200 Tln. Wasser mit 8 Tln. Brom in Bromwasserstoffsäure (BENEDIKT, *A.* 189, 165; *M.* 6, 702; ZINCKE, KEGEL, *B.* 23, 1717). — Nadeln (aus Chloroform). F: 154° bis 155° (Z., K.). Unlöslich in Wasser (B., *A.* 189, 166); schwer löslich in Ligroin, leichter in Äther, Chloroform, Eisessig und Benzol (Z., K.). — Löst sich in warmem Alkohol unter Bildung von Pentabromaceton (B., *A.* 189, 168). Beim Erhitzen mit Wasser auf 140° entstehen Pentabromaceton, Bromoform und CO_2 (Z., K.). Ammoniak erzeugt Tribromacetamid (Z., K.). Scheidet aus KI Jod ab (Z., K.).

4.4-Bis-[äthylthio]-pentanon-(2) $C_9H_{18}OS_2 = CH_3\cdot C(S\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthylmercaptan und Acetylaceton in Gegenwart wasserentziehender Mittel, wie HCl oder $ZnCl_2$ (LEAGUET, *Bl.* [3] 23, 508). — Gelbes, unangenehm riechendes Öl. Kp_{240}: 180—185°; Kp_{225}: 179—183°. Destilliert im Vakuum nicht unzersetzt. $D^{12.5}$: 2,008. Unlöslich in Wasser. Bildet eine Disulfitverbindung und eine Natriumverbindung.

4.4-Bis-[isoamylsulfon]-pentanon-(2) $C_{15}H_{30}O_5S_2 = CH_3\cdot C[SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man kondensiert Acetylaceton mit Isoamylmercaptan und oxydiert das Reaktionsprodukt in saurer Lösung mit Kaliumpermanganat (POSNER, *B.* 35, 501). — Hellgelbes dickflüssiges Öl.

2.2.4.4-Tetrakis-[äthylthio]-pentan, Acetylaceton-bis-diäthylmercaptol $C_{13}H_{28}S_4 = CH_3\cdot C(S\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot C(S\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetylaceton und Äthylmercaptan beim Einleiten von Chlorwasserstoff (POSNER, *B.* 33, 2990). — Farbloses Öl.

2.2.4.4-Tetrakis-[äthylsulfon]-pentan $C_{13}H_{28}O_8S_4 = CH_3\cdot C(SO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot C(SO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von Tetrakis-[äthylthio]-pentan mit Kaliumpermanganat (POSNER, *B.* 33, 2990). — Krystalle (aus Wasser). Sintert bei 98°. F: 111°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser; schwer in kaltem Wasser.

5. ***2-Methyl-butanon-(3)-al-(4), α.β-Dioxo-γ-methyl-butan, Isobutyrylformaldehyd*** $C_5H_8O_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CHO$. *B.* Aus Glyoxylisobuttersäure (Syst. No. 287) bezw. dem Lacton der Dioxyacetyldimethylessigsäure $\begin{array}{l} HO\cdot CH—CO—C(CH_3)_2 \\ \;\;\;\;\;\; O\text{————————}CO \end{array}$ (Syst. No. 2528) beim Erhitzen mit Wasser durch Abspaltung von CO_2 (CONRAD, RUPPERT, *B.* 30, 861). — Prismen. F: 95°. Löslich in Alkohol und Äther. Flüchtig mit Wasserdampf. Schmeckt süßlich, später kratzend. Riecht caramelartig. — Wird von NaOH in α-Oxyisovaleriansäure übergeführt.

2-Methyl-butan-dioxim-(3.4), Dioxim des Isobutyrylformaldehyds $C_5H_{10}O_2N_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Beim 15—20-stündigen Erhitzen der alkoholischen Lösung des Isobutyrylformaldehyds mit den berechneten Mengen Hydroxylamin-Hydrochlorid und Natriumdicarbonat auf 60—80° (CONRAD, RUPPERT, *B.* 30, 862). — Nadeln (aus Alkohol oder Äther). F: 110°.

5. Dioxo-Verbindungen $C_6H_{10}O_2$.

1. ***Hexanon-(4)-al-(1), α.δ-Dioxo-hexan, β-Propionyl-propionaldehyd*** $C_6H_{10}O_2$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO$.

Dioxim $C_6H_{12}O_2N_2$ = $C_2H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus (nicht rein dargestelltem) α-Äthylpyrrol und Hydroxylamin (ZANETTI, *G.* 21 II, 168). — Schuppen (aus Alkohol). F: 84—85°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in NH_3 und β-Propionyl-propionsäure.

2. ***Hexandial-(1.6), α.ζ-Dioxo-hexan, Adipindialdehyd*** $C_6H_{10}O_2$ = $OHC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Durch Schütteln seines Bis-diäthylacetals (s. u.) mit verd. Schwefelsäure (WOHL, SCHWEITZER, *B.* 39, 894). Aus dem Ozonisierungsprodukt des Cyclohexens durch Zers. mit Wasser (HARRIES, v. SPLAWA-NEYMANN, *B.* 41, 3557; vgl. H., NERESHEIMER, *B.* 39, 2849). — Öl. Kp_9: 92—94° (W., SCH.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, etwas schwerer in Wasser. Die wäßr. Lösung riecht außerordentlich scharf und zersetzt sich rasch bei Gegenwart von wäßr. Alkalien. — Polymerisiert sich bei längerem Stehen. Gibt beim Erhitzen mit Wasser auf 110° unter Druck oder beim Erwärmen mit Säuren 1-Methylal-cyclopenten-(1) (W., SCH.).

Adipindialdehyd-bis-diäthylacetal $C_{14}H_{30}O_4$ = $(C_2H_5\cdot O)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Neben Acroleindiäthylacetal bei der Elektrolyse von γ.γ-diäthoxybuttersaurem Kalium unter gleichzeitigem Einleiten von CO_2 (WOHL, SCHNEIDER, *B.* 39, 893). — Acetalartig riechendes Öl. Kp_{20}: 155° (korr.). $Kp_{0,2}$: 107—108°.

Adipindialdehyd-bis-schwefligsäure $C_6H_{14}O_8S_2$ = $HO\cdot SO\cdot O\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot O\cdot SO\cdot OH$. — Dinatriumsalz, Bis-Natriumdisulfitverbindung des Adipindialdehyds $Na_2C_6H_{12}O_8S_2$. Prismen (aus 60%igem Alkohol) (W., SCH., *B.* 39, 896).

Dioxim des Adipindialdehyds $C_6H_{12}O_2N_2$ = $HO\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot OH$. Nadeln (aus Wasser). F: 185—186° (korr.) (W., SCH., *B.* 39, 896).

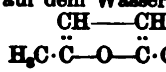
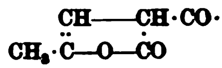
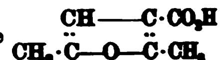
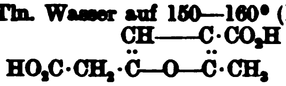
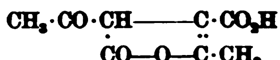
3. ***Hexandion-(2.3), β.γ-Dioxo-hexan, Methyl-propyl-diketon, Acetylbutyryl*** $C_6H_{10}O_2$ = $CH_3\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Isonitroso-methylbutylketon mit verdünnter Schwefelsäure (OTTE, v. PECHMANN, *B.* 22, 2119). Aus Methylbutylcarbinol mittels Salpetersäure (D: 1,38), neben Dinitrobutan (PONZIO, *G.* 31 I, 405). Bei der Einw. von Salpetersäure auf Hexanon-(2) (FILETI, Po., *G.* 25 I, 242) oder auf Hexanon-(3) (F., Po., *J. pr.* [2] 55, 195). — Stechend riechendes Öl. Kp: 128°; D_4^{19}: 0,9343 (O., v. P.).

Hexanon-(2)-oxim-(3), α-Isonitroso-α-propyl-aceton, Isonitroso-methylbutylketon $C_6H_{11}O_2N$ = $CH_3\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Erwärmen von Hexanon-(2) mit verdünnter Salpetersäure (D: 1,38) (F., Po., *G.* 25 I, 240). Beim Behandeln von Propylacetessigester mit salpetriger Säure (TREADWELL, *B.* 14, 2159). — *Darst.* Man schüttelt 43,2 g Propylacetessigester mit einer möglichst konz. Lösung von 15 g KOH, löst den Niederschlag in 1 Liter Wasser, setzt 14,3 g $NaNO_2$ hinzu und säuert unter Abkühlen mit verdünnter Schwefelsäure an; dann macht man die Lösung durch NaOH alkalisch, schüttelt den unveränderten Propylacetessigester mit Äther aus, säuert mit H_2SO_4 an und zieht nun das Isonitrosoketon mit Äther aus (T.). — Blätter. F: 49,5° (T.). — Bei der Reduktion mit $SnCl_2$+HCl entsteht 3-Aminohexanon-(2) (KÜNNE, *B.* 28, 2041).

Hexan-dioxim-(2.3), Methyl-propyl-glyoxim $C_6H_{12}O_2N_2$ = $CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Acetylbutyryl

mit salzsaurem Hydroxylamin und einem Tropfen Salzsäure (OTTE, v. PECHMANN, *B.* 22, 2121). Aus Isonitroso-methylbutylketon (s. o.) und salzsaurem Hydroxylamin in wäßrig-alkoh. Lösung (SCHRAMM, *B.* 16, 2185). Aus 3.3-Dichlorhexanon-(2) und Hydroxylamin (FAWORSKI, *J. pr.* [2] 51, 546). — Nadeln (aus Äther). Tafeln (aus Alkohol). F: 168° (SCH.), 170° bis 171° (FILETI, PONZIO, *G.* 25 I, 242; Po., *G.* 31 I, 405). — Nickelmethylpropylglyoximin $Ni(C_6H_{11}O_2N_2)_2$. Orangerote Nadeln oder Prismen (aus Alkohol oder Benzol). Schmilzt gegen 144°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol (TSCHUGAJEW, *Z. a. Ch.* 46, 147). — Palladomethylpropylglyoximin $Pd(C_6H_{11}O_2N_2)_2$. Kanariengelbe Nadeln. F: 176—177° (TSCH., *Z. a. Ch.* 46, 156). — Platomethylpropylglyoximin $Pt(C_6H_{11}O_2N_2)_2$. Braune Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: ca. 252°. Im Vakuum sublimierbar (TSCH., *Z. a. Ch.* 46, 154).

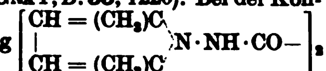
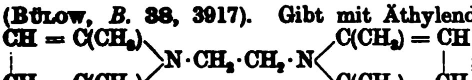
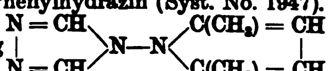
4. ***Hexandion-(2.4). β.δ-Dioxo-hexan, Acetyl-propionyl-methan, Propionylaceton*** $C_6H_{10}O_2 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyläthylketon und Äthylacetat mittels Natriums (CLAISEN, EHRHARDT, *B.* 22, 1014) unter Kühlung durch eine Kältemischung von Eis und Kochsalz (FITTIG, *A.* 353, 24). Beim Erhitzen von Dimethyldiacetylen C_6H_6 mit alkoholischer Sublimatlösung im Rohr auf 100° (GRINER, *A. ch.* [6] 26, 362). — Öl. Kp: 158°; spez. Gew.: 0,9538 bei 15° (C., E.). — $Cu(C_6H_9O_2)_2$. Blaue Nadeln (aus Alkohol). F: 197—198° (G.).

5. ***Hexandion-(2.5), β.ε-Dioxo-hexan, α.β-Diacetyl-äthan, Acetonylaceton*** $C_6H_{10}O_2 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. Entsteht in kleiner Menge bei mehrstündigem Erhitzen von Acetonylacetessigsäureäthylester mit Wasser auf 160° (PAAL, *B.* 18, 59). Bei 2—3-stündigem Erwärmen von 10 g Diacetbernsteinsäureester mit 100 ccm 3%iger Natronlauge auf dem Wasserbade (KNORR. *B.* 22, 169, 2100). Beim Erhitzen von α.α'-Dimethylfuran  mit verd. Salzsäure auf 170° (DIETRICH, PAAL, *B.* 20, 1086). Bei andauerndem Kochen von Acetyl-angelicalacton  mit Wasser (KNORR, *A.* 303, 145). Bei 1½-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Pyrotritarsäure  mit 5—6 Tln. Wasser auf 150—160° (PAAL, *B.* 18, 58). Durch Erhitzen von Silvancarbonessigsäure  mit verdünnter Salzsäure auf 200° (POLONOWKY, *A.* 246, 24). Beim Kochen von Isocarbopyrotritarsäure  mit Wasser (KN., *B.* 22, 164). Durch Oxydation von Hexanol-(5)-on-(2) mit Dichromat und Schwefelsäure (LIPP, SCHELLER, *B.* 42, 1966). Bei der Einw. von Ozon auf 2.5-Dimethylhexadien-(1.5) in Gegenwart von Wasser, neben Formaldehyd (HARRIES, *A.* 343, 367). Bei der Oxydation von 1.4-Dimethylcyclohexadien-(1.3) mittels Kaliumpermanganats (AUWERS, HESSENLAND, *B.* 41, 1827). In geringer Menge bei der Elektrolyse der wäßr. Lösung eines Gemisches von brenztraubensaurem und lävulinsaurem Kalium (HOFER, *B.* 33, 657).

Darst. Durch 1-stündiges Kochen von 100 Tln. Diacetbernsteinsäureester mit 600 Tln. 20%iger Pottaschelösung (KNORR, *B.* 33, 1219).

Farblose Flüssigkeit, die sich allmählich gelb färbt. Erstarrt in einer Kältemischung zu Blättchen vom Schmelzpunkt —9° (KN., *B.* 33, 1219). — Kp_{754}: 194° (korr.) (KNORR, *B.* 22, 169); Kp_{760}: 191°; Kp_{360}: 178°; Kp_{150}: 137° (KN., *B.* 33, 1219). Acetonylaceton ist mit Alkohol- und Äther-Dämpfen leicht flüchtig (KN., *B.* 33, 1219). — $D_{11,5}^{11,5}$: 0,9955; D_{21}^{21}: 0,9945 (KN., *B.* 22, 169). D_4^{17}: 0,9834; $D_4^{94,1}$: 0,9197 (BRÜHL, *J. pr.* [2] 50, 140). D_4^{20}: 0,973 (KN., *B.* 33, 1219; GRAY, *Soc.* 79, 681). $D_4^{20,6}$: 0,9696; $D_4^{99,4}$: 0,9150 (EIJKMAN, *B.* 25, 3074). — $n_\alpha^{20,6}$: 1,42604; $n_\beta^{20,6}$: 1,43426; $n_\alpha^{99,4}$: 1,40152; $n_\beta^{99,4}$: 1,40929 (E., *B.* 25, 3074). n_α^{17}: 1,42167; n_D^{17}: 1,42395; n_γ^{17}: 1,43431 (BR., *J. pr.* [2] 50, 140). n_D^{20}: 1,428 (KN., *B.* 33, 1219). n_D^{20}: 1,4232 (GRAY, *Soc.* 79, 681). Absorptionsspektrum: BALY, DESCH, *Soc.* 87, 781; STEWART, BALY, *Soc.* 89, 453. — Acetonylaceton mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Äther, ist aber in konz. Kalilauge und Kaliumcarbonatlösung unlöslich (PA., *B.* 18, 59). — Zeigt elektrische Luminescenz (KAUFFMANN, *B.* 35, 477).

Verharzt bei der Einw. von Natronlauge, metallischem Natrium, konz. Schwefelsäure und Salzsäure äußerst leicht (GRAY, *Soc.* 79, 682). Gibt mit roter rauchender Salpetersäure (D: 1,52) bei höchstens 10° Diacetylfurazan und α-Methyl-γ-acetyl-isoxazol (J. SCHMIDT, WIDMANN, *B.* 42, 1882). Mit konz. Salpetersäure entsteht eine Verbindung $C_6H_6O_3N_2$ (s. S. 789) (ANGELI, *B.* 24, 1305). Liefert bei der Reduktion mittels Wasserstoffs in Gegenwart von Nickel bei 190° α.α'-Dimethyl-tetrahydrofuran (Syst. No. 2362) neben einer geringen Menge

Propanol-(2) (Sabatier, Mailhe, *C. r.* **144**, 1088; *A. ch.* [8] **16**, 84). Reagiert heftig mit Brom (Smith, *A.* **289**, 311). Geht bei der Destillation mit $ZnCl_2$ in $a.a$-Dimethyl-furan über (Dietrich, Paal, *B.* **20**, 1085). Gibt beim Erhitzen mit P_2S_5 im Rohr auf 140—150° $a.a'$-Dimethyl-thiophen (Pa., *B.* **18**, 2252) und mit P_2Se_5 im Rohr auf 180° $a.a'$-Dimethyl-selenophen (Pa., *B.* **18**, 2255). Liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 150° $a.a'$-Dimethyl-pyrrol (Pa., *B.* **18**, 2254). Verbindet sich mit 2 Mol. Hydroxylamin zu einem Dioxim (Pa., *B.* **18**, 59); Geschwindigkeit der Umsetzung mit Hydroxylamin: Stewart, *Soc.* **87**, 410. Gibt mit der äquimolekularen Menge Hydrazinhydrat die Verbindung $C_{12}H_{20}N_4$ (s. u.), mit überschüssigem Hydrazinhydrat die Verbindung $C_{12}H_{24}N_6$ (s. u.) (Gray, *Soc.* **79**, 683). — Kondensiert sich mit Mercaptanen zu Dimercaptolen $CH_3\cdot C(SR)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(SR)_2\cdot CH_3$ (Posner, *B.* **35**, 503). Gibt mit Natriumnitromalonaldehyd in Wasser bei Gegenwart von NaOH Methyl-[5-nitro-2-oxybenzyl]-keton (Hale, Robertson, *Am.* **39**, 685). Mit 2 Mol.-Gew. HCN entsteht Dioxy-dimethyladipinsäuredinitril, das beim Verseifen zwei isomere Dioxydimethyladipinsäuren (s. Syst. No. 251) liefert (Zelinsky, Isajew, *B.* **29**, 819; Fittig, *A.* **353**, 52). Gibt mit einer wäßr. Lösung von Ammoniumchlorid und Cyankalium unter Kühlung ein Gemisch des Nitrils der $a.a'$-Dimethylpyrrolin-a-carbonsäure und des als Semicarbazon isolierten Aminoketonitrils $CH_3\cdot C(CN)(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (Zelinsky, Schlesinger, *B.* **40**, 2887). Verbindet sich mit Oxalester in Gegenwart von Natrium zum Acetonylacetondioxalester $[C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2—]_2$ (Gray, *B.* **33**, 1220). Bei der Kondensation mit Oxalhydrazid in Eisessig entsteht die Verbindung  (Bülow, *B.* **38**, 3917). Gibt mit Äthylendiamin in absolutem Alkohol die Verbindung  ; entsprechende Verbindungen entstehen mit Trimethylendiamin und mit Benzidin (Paal, Schneider, *B.* **19**, 3157). Gibt mit o-Aminophenol in absol. Alkohol N-o-Oxyphenyl-$a.a'$-dimethyl-pyrrol, mit m-Aminobenzoesäure N-m-Carboxyphenyl-$a.a'$-dimethyl-pyrrol (Pa., Schn., *B.* **19**, 558). Verbindet sich mit 2 Mol. Phenylhydrazin zu einem Bis-phenylhydrazon (Pa., *B.* **18**, 60); über ein weiteres Phenylhydrazinderivat von der Zusammensetzung $C_{24}H_{28}N_4$ s. bei Phenylhydrazin (Syst. No. 1947). Gibt in siedendem Eisessig mit N-Amino-triazol die Verbindung  (Bülow, *B.* **39**, 4107). Reagiert äußerst glatt mit Methylmagnesiumjodid; das Reaktionsprodukt liefert beim Zerlegen mit Wasser 2.5-Dimethyl-hexandiol-(2.5) (Zelinsky, *B.* **35**, 2139).

Verbindung $C_8H_{10}O_2$. *B.* Aus Acetonylaceton und Formaldehyd in gekühlter, wäßr.-alkal. Lösung (Knorr, Rabe, *B.* **34**, 3489). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp_{745}: 200—201° (korr.). Schwer löslich in Wasser. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. — Entfärbt Brom und Permanganat sehr rasch. Scheidet allmählich prismatische Krystalle in gleicher Zusammensetzung ab, die nach dem Umkrystallisieren aus wenig Ligroin bei 32° schmelzen. — Geht durch Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 140—150° in eine Verbindung $C_{14}H_{16}ON_2$ (zähflüssiges Öl; Kp_{20}: 220—225° [korr.]) über.

Verbindung $C_6H_4O_3N_2$. *B.* Man erwärmt gelinde 1 g Acetonylaceton mit 5 g Salpetersäure (spez. Gew.: 1,45) (Angeli, *B.* **24**, 1305). — Krystalle (aus Benzol). F: 128—129°. Leicht löslich in Aceton, Essigäther und Benzol; schwer in Äther, fast unlöslich in Ligroin. Löst sich mit gelber Farbe in Natronlauge. — Liefert ein Phenylhydrazinderivat $C_{18}H_{16}O_2N_4 = C_6H_4N_2O_2(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)_2$. (Gelbe Nädelchen (aus Aceton); F: 161° (Zers.).)

Verbindung $C_{12}H_{20}N_4$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Acetonylaceton und Hydrazinhydrat (Gray, *Soc.* **79**, 683). Bei der Einw. von Kohlensäure auf eine absol. alkoh. Lösung der Verbindung $C_{12}H_{24}N_6$ (s. u.) (Smith, Mc Coy, *B.* **35**, 2170). — Krystalle. Kp_{12}: 157° bis 158° (G.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol. — Absorbiert an der Luft Sauerstoff und wirkt reduzierend. — $C_{12}H_{20}N_4 + 2HCl$. Zerfließlich (G.). — $C_{12}H_{20}N_4 + H_2PtCl_6$. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 110—120° (G.).

Verbindung $C_{12}H_{24}N_6$. *B.* Aus Acetonylaceton mittels eines Überschusses von Hydrazinhydrat (Gray, *Soc.* **79**, 684). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 130—132°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, Benzol oder Äther (G.). Färbt sich an der Luft gelb und zersetzt sich unter Verflüssigung (G.). — Wirkt stark reduzierend auf Platinchlorid, Goldchlorid, Silbernitrat und Fehlingsche Lösung (G.). Wird durch Säuren, auch durch Pikrinsäure und Pikrolonsäure, unter Bildung von Hydrazinsalzen zersetzt (G.). Beim Einleiten von Kohlensäure in die alkoh. Lösung wird ein Drittel des Hydrazins als Carbonat unter Bildung der Verbindung $C_{12}H_{20}N_4$ (s. o.) gefällt (Smith, Mc Coy, *B.* **35**, 2170).

Hexan-dioxim-(2.5), Acetonylaceton-dioxim $C_6H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Beim Vermischen von Acetonylaceton mit 2 Mol.-Gew. salzsaurem

Hydroxylamin und 1 Mol.-Gew. K_2CO_3 (PAAL, *B.* 18, 59). Beim Kochen von 2.5-Dimethylpyrrol mit Hydroxylaminlösung (CIAMICIAN, ZANETTI, *B.* 22, 3177). — Blätter (aus Benzol). F: 134—135° (P.), 137° (LIPP, SCHELLER, *B.* 42, 1967). Sehr schwer löslich in heißem Benzol, leicht in heißem Wasser, Alkohol und Äther (P.). Leicht löslich in Säuren und Alkalien (P.).

β.β.ε.ε-Tetrakis-[äthylthio]-hexan $C_{14}H_{30}S_4 = CH_3 \cdot C(S \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(S \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetonylaceton und Äthylmercaptan mittels HCl (POSNER, *B.* 33, 2992). — Farbloses Öl.

β.β.ε.ε-Tetrakis-[äthylsulfon]-hexan $C_{14}H_{30}O_8S_4 = CH_3 \cdot C(SO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(SO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Tetrakis-[äthylthio]-hexan durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (POSNER, *B.* 33, 2992). — Blättchen (aus Eisessig). F: 200—201°. Leicht löslich in heißem Eisessig, ziemlich schwer in heißem Alkohol, sehr wenig in Wasser.

β.β.ε.ε-Tetrakis-[isoamylsulfon]-hexan $C_{26}H_{54}O_8S_4 = CH_3 \cdot C[SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C[SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Kondensationsprodukt von Acetonylaceton mit Isoamylmercaptan durch Oxydation mit $KMnO_4$ (POSNER, *B.* 35, 504). — Nadeln (aus Alkohol). F: 139—140° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform, unlöslich in Wasser.

6. ***Hexandion-(3.4), γ.δ-Dioxo-hexan, Dipropionyl*** $C_6H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Äthylpropylketon durch Einw. von Salpetersäure (FILETI, PONZIO, *J. pr.* [2] 55, 196). Aus Propioin $C_2H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_2H_5$ mittels Salpetersäure (D: 1,37) (P., *G.* 31 I, 458; *J. pr.* [2] 63, 366). Aus Vinylidenoxanilid mit 2 Mol. Äthylmagnesiumbromid in Äther (TSCHUGAJEW, *B.* 40, 186). — Gelbe Flüssigkeit. Unter gewöhnlichem Druck unzersetzt destillierbar. Der Dampf ist gelb gefärbt und hat einen charakteristischen Geruch. Ist mit Wasserdampf flüchtig (P.).

Hexan-dioxim-(3.4), Diäthylglyoxim, Dipropionyldioxim $C_6H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Dipropionyl durch Behandlung mit Hydroxylamin-Hydrochlorid und Soda, dann nochmals mit neuem Hydroxylamin-Hydrochlorid und überschüssigem Natriumhydroxyd (P., *G.* 31 I, 459; *J. pr.* [2] 63, 367). — Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 185° unter teilweiser Sublimation. Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem Benzin, in Wasser und Chloroform, unlöslich in Petroläther. — Nickeldiäthylglyoximin $Ni(C_6H_{11}O_2N_2)_2$. Orangerote Nadeln (TSCHUGAJEW, *B.* 40, 186).

7. ***2-Methyl-pentanon-(3)-al-(1), α.γ-Dioxo-β-methyl-pentan, α-Propionyl-propionaldehyd*** $C_6H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$ bezw. ***α-Oxymethylen-propion*** $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3) : CH \cdot OH$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Eintragen eines Gemisches aus 10,5 g gepulvertem Natriumäthylat und 100 g absol. Äther in ein gekühltes Gemenge von 13 g Diäthylketon und 11 g Ameisensäureäthylester (CLAISEN, MEYEROWITZ, *B.* 22, 3275); man läßt 12 Stunden stehen, saugt ab, löst den Filterrückstand in Eiswasser und säuert mit Salzsäure an. Das abgeschiedene Öl wird mit Äther ausgeschüttelt, die Lösung verdunstet und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. — Dicke Tafeln. F: 40°. Kp: 164—166°; Kp_{45-50}: 75—85°. Löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — Phenylhydrazin erzeugt Methyläthylphenylpyrazol. $FeCl_3$ bewirkt in der alkoholischen Lösung eine intensive dunkelviolette Färbung. — $NH_3 + C_6H_{10}O_2$. Zerfließliche Krystalle. — $Cu(C_6H_9O_2)_2$. Graugrüne Nadeln (aus Benzol und Ligroin). Leicht löslich in Alkohol und warmem Benzol.

8. ***2-Methyl-pentanon-(4)-al-(1), α.δ-Dioxo-β-methyl-pentan, α-Methyl-lävulinaldehyd*** $C_6H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$.

2-Methyl-pentan-dioxim-(1.4), Methyllävulinaldehyd-dioxim $C_6H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Bei 7-stündigem Kochen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. 2.4-Dimethylpyrrol in 10 Tln. $95^0/_0$igem Alkohol mit 2 Mol.-Gew. Hydroxylamin-Hydrochlorid und 1 Mol.-Gew. entwässertem Na_2CO_3 (CIAMICIAN, ZANETTI, *B.* 23, 1788). Man destilliert den Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit Kali und leitet in die wiederholt mit Äther extrahierte Lösung CO_2 ein; dann sättigt man die Lösung mit Pottasche und extrahiert sie mit Äther. — Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge unter Bildung von Ammoniak und α-Methyllävulinsäure $C_6H_{10}O_3$. — $Na_2C_6H_{10}O_2N_2$. Zerfließliches Pulver.

9. ***2-Methyl-pentandion-(3.4), β.γ-Dioxo-δ-methyl-pentan, Acetylisobutyryl*** $C_6H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Isonitroso-methylisobutylketon (s. S. 791) mit verd. Schwefelsäure (OTTE, v. PECHMANN, *B.* 22, 2121). Aus Äthylisopropylketon durch Einw. von Salpetersäure, neben Dinitroäthan und Isobutyryldinitroäthan

(FILETI, PONZIO, *J. pr.* [2] 55, 197). Beim Kochen von Acetoxymesityloxyd $CH_3 \cdot CO \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3):C(CH_3)_2$ mit 10%iger Schwefelsäure (PAULY, LIECK, *B.* 33, 503). — Gelbes, stechend riechendes Öl. Kp: 115—116° (O., v. PE.), 116° (korr.) (PAU., L.). D_4^{11}: 0,9215 (PAU., L.).

2-Methyl-pentanon-(4)-oxim-(3), Isonitroso-methylisobutylketon $C_6H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man löst Isopropylacetessigester in verdünnter Kalilauge, gibt 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit hinzu, übersättigt mit verdünnter Schwefelsäure und schüttelt mit Äther aus (WESTENBERGER, *B.* 16, 2991). — Blättchen (aus Alkohol). F: 75°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Alkalien.

2-Methyl-pentanon-(3)-oxim-(4), Isonitroso-äthylisopropylketon $C_6H_{11}O_2N = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Äthylisopropylketon durch Nitrosieren mit Amylnitrit und Natriumäthylat (PONZIO, *G.* 27 I, 274). — Nadeln aus Wasser. F: 93—94°. Löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton, fast unlöslich in Petroleumäther. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

2-Methyl-pentandioxim-(3.4), Acetylisobutyryldioxim $C_6H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isonitroso-äthylisopropylketon (s. o.) und Hydroxylamin (PONZIO, *G.* 27 I, 274). — Nadeln (aus Benzol). F: 155—158°. Unlöslich in Benzol (FILETI, P., *J. pr.* [2] 55, 197).

β.β-Bis-[äthylthio]-γ-oxo-δ-methyl-pentan $C_{10}H_{20}OS_2 = CH_3 \cdot C(S \cdot C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Acetylisobutyryl und Äthylmercaptan beim Einleiten von HCl (POSNER, *B.* 33, 2988). — Farbloses Öl.

β.β-Bis-[äthylsulfon]-γ-oxo-δ-methyl-pentan $C_{10}H_{20}O_5S_2 = CH_3 \cdot C(SO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 81—82° (POSNER, *B.* 33, 2988).

10. ***3-Methyl-pentandial, α.ε-Dioxo-γ-methyl-pentan, β-Methyl-glutardialdehyd*** $C_6H_{10}O_2 = HOC \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHO$. *B.* Aus Acetaldehyd und Zinkspänen bei 100° (RIBAN, *Bl.* [2] 18, 63). — Öl. Kp: 220°; Kp_{30}: 140—160°. — Verbindet sich mit Alkalidisulfiten zu krystallinischen Verbindungen.

11. ***3-Methylal-pentanal-(1), α.δ-Dioxo-β-äthyl-butan, Äthylsuccindialdehyd*** $C_6H_{10}O_2 = OHC \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_3) \cdot CHO$.

Dioxim $C_6H_{12}O_2N_2 = HO \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus β-Äthyl-pyrrol und Hydroxylamin (ZANETTI, *G.* 21 II, 168). — Schuppen (aus Äther). F: 134—135°. Schwer löslich in kaltem Äther und Benzol.

12. ***3-Methyl-pentandion-(2.4), β.δ-Dioxo-γ-methyl-pentan, α.α-Diacetyl-äthan, Methyl-acetylaceton*** $C_6H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. enolisiertes Methyl-acetylaceton, z. B.: $CH_3 \cdot C(OH):C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Natrium-acetylaceton und Methyljodid im geschlossenen Rohr bei 140° (DUNSTAN, DYMOND, *Soc.* 59, 428; vgl. A. COMBES, *C. r.* 105, 871). Beim Erhitzen von 2-Amino-penten-(2)-on-(4) mit CH_3I auf 100° (A. COMBES, C. COMBES, *Bl.* [3] 7, 785). — *Darst.* Man führt Acetylaceton durch Lösen in Äther und Fällen mit Kaliummethylatlösung in das Kaliumsalz über, löst das trockne Salz in Methylalkohol, kocht die Lösung mit CH_3I bis zur neutralen Reaktion, fügt Äther hinzu, filtriert und destilliert nach dem Verjagen des Äthers unter vermindertem Druck (CLAISEN, vgl. PERKIN, *Soc.* 61, 848). Aus Acetylaceton und CH_3I (1 Mol.-Gew.) in siedender alkoholischer oder ätherischer Lösung in Gegenwart von Kaliumcarbonat (CLAISEN, *B.* 27, 3184). Man gibt zu einer abgekühlten Lösung von 8,5 g Natrium in 85 g Alkohol 37 g Acetylaceton und dann 52 g Methyljodid, kocht 35 Stunden, destilliert den Alkohol ab, fügt Wasser hinzu und extrahiert mit Äther (SALKIND, Ж. 37, 491; *C.* 1905 II, 753). — Flüssig. Kp: 169° (D., D.); Kp_{20}: 74—75° (P.); Kp_{30}: 76—77° (ZELINSKY, ZELIKOW, *B.* 34, 2862). D_4^0: 0,9941; D_{15}^{15}: 0,9887; D_{25}^{25}: 0,9845; D_{4}^{15}: 0,9808; $D_4^{?}$: 0,9773; D_{100}^{100}: 0,9408 (P.). Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 61, 848. Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *C. r.* 149, 510. — Wird bei der Reduktion mittels Wasserstoffs in Gegenwart von Nickel bei 170° nahezu vollständig gespalten; das Reaktionsprodukt ist ein Gemisch aus Acetaldehyd, Alkohol, Butanon und Butanol-(2) (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 144, 1088; *A. ch.* [8] 16, 83). Bei der Einw. von Schwefelwasserstoff in Gegenwart von HCl-Gas entstehen die Verbindungen $C_{12}H_{18}S_2$ (Syst. No. 2952) und $C_{12}H_{20}OS_2$ (Syst. No. 3008) (FROMM, ZIERSCH, *B.* 39, 3606). Beim Einleiten von Ammoniak in eine ätherische Lösung von Methylacetylaceton entsteht ein Ammoniumsalz, das beim Liegen an der Luft rasch wieder in seine Komponenten zerfällt (CLAISEN, *B.* 24, 3916 Anm. 1). Beim Schütteln von Methylacetylaceton mit konz. wäßr. Ammoniak entsteht das 2-Amino-3-methyl-penten-(2)-on-(4) (s. S. 792) (CL., *B.* 24, 3916; vgl. auch A. COMBES, C. COMBES, *Bl.* [3] 7, 783). Mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol bildet sich

Trimethylisoxazol $\begin{array}{c}CH_3\cdot C\text{——}C\cdot CH_3\\ CH_3\cdot C\cdot O\cdot N\end{array}$ (D., D. *Soc.* 59, 428). Mit Orcin, Oxyhydrochinon, Pyrogallol und Phloroglucin werden Benzopyranolderivate gebildet (Bülow, Deiglmayr, *B.* 37, 1791). Mit KCN und HCl entsteht Dioxytrimethylglutarsäuredinitril $NC\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CN$ (Zelinsky, Tschugajew, *B.* 28, 2940). Einw. von Harnstoff: de Haan, *R.* 27, 178. Durch Einw. von Diazobenzol entsteht das Monophenylhydrazon des Diacetyls (Favrel, *C. r.* 132, 41).

Methylacetylaceton-siliconiumsalze $(C_6H_9O_2)_3SiAc$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Acetylaceton und $SiCl_4$ in absol. Äther (Dilthey, *A.* 344, 316). Man erhält die Doppelsalze aus dem schmutzigbraunen Chlorid in Chloroform mittels der betreffenden Metallsalze. — $[(C_6H_9O_2)_3Si]AuCl_4$. Goldgelbe Nadeln. F: 206° (Dil., *A.* 344, 317). — $[(C_6H_9O_2)_3Si]ZnCl_3$. Krystalle. F: 220° (Dil., *A.* 344, 317). — $[(C_6H_9O_2)_3Si]FeCl_4$. Grüngelbe Blättchen. F: 210° (Dil., *A.* 344, 316). — $[(C_6H_9O_2)_3Si]_2PtCl_6$. Gelbe Nadeln. Schwärzt sich von 280° an, ohne zu schmelzen (Dil., *A.* 344, 317).

Methylacetylaceton-titanoniumsalze $(C_6H_9O_2)_3TiAc$. — $[(C_6H_9O_2)_3Ti]_2TiCl_6$. Gelbrote Krystalle (Dil., *A.* 344, 336). — $[(C_6H_9O_2)_3Ti]FeCl_4$. Braunrote Krystalle (Dil., *A.* 344, 336).

Monoimid des 3-Methyl-pentandions-(2.4) $C_6H_{11}ON = CH_3\cdot C(:NH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. **2-Amino-3-methyl-penten-(2)-on-(4)** $CH_3\cdot C(NH_2):C(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man leitet Ammoniak in Methylacetylaceton, schmilzt, sobald die Masse fest geworden ist, und behandelt die Schmelze mit Ammoniak bis zur Sättigung (A. Combes, C. Combes, *Bl.* [3] 7, 783). Bei Einw. von konz. Ammoniak auf Methylacetylaceton (Claisen, *B.* 24, 3916). Beim Eintragen von Natrium in eine auf höchstens 15° gehaltene Lösung von Trimethylisoxazol in wäßr. Äther (Dunstan, Dymond, *Soc.* 59, 420; Cl., *B.* 24, 3912). — Prismen aus Chloroform. F: 105° (A. C., C. C.), 110° (korr.) (D., D.). Kp: 225° (Cl.). Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Chloroform. — Wird von Alkalien und Säuren zersetzt. Zerfällt beim Erhitzen mit Soda im Rohre auf 100° in Ammoniak, Essigsäure und Methyläthylketon (D., D.). Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt (Cl.).

$\delta.\delta$-Bis-[äthylthio]-β-oxo-γ-methyl-pentan $C_{10}H_{20}OS_2 = CH_3\cdot C(S\cdot C_2H_5)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylacetylaceton und Äthylmercaptan mittels HCl (Posner, *B.* 33, 2991). — Farbloses Öl.

$\delta.\delta$-Bis-[äthylsulfon]-β-oxo-γ-methyl-pentan $C_{10}H_{20}O_5S_2 = CH_3\cdot C(SO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation des Bis-[äthylthio]-oxo-methyl-pentans (s. o.) mit Kaliumpermanganat (Posner, *B.* 33, 2991). — Blättchen (aus Wasser). F: 122—123°.

$\delta.\delta$-Bis-[isoamylsulfon]-β-oxo-γ-methyl-pentan $C_{16}H_{32}O_5S_2 = CH_3\cdot C[SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man setzt Methylacetylaceton mit Isoamylmercaptan um und oxydiert das Reaktionsprodukt mit $KMnO_4$ in saurer Lösung (Posner, *B.* 35, 502). — Zähflüssiges Öl.

13. ***2.2-Dimethyl-butanon-(3)-al-(4), $\alpha.\beta$-Dioxo-$\gamma.\gamma$-dimethyl-butan*** $C_6H_{10}O_2 = (CH_3)_3C\cdot CO\cdot CHO$.

Dioxim, tert.-Butylglyoxim $C_6H_{12}O_2N_2 = (CH_3)_3C\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus Dibrompinakolin $(CH_3)_3C\cdot CO\cdot CHBr_2$, Alkohol, salzsaurem Hydroxylamin und K_2CO_3 (Wittorf, Ж. 32, 103; *C.* 1900 II, 29). — F: 101—102°.

6. Dioxo-Verbindungen $C_7H_{12}O_2$.

1. ***Heptandion-(2.4), $\beta.\delta$-Dioxo-heptan, Acetyl-butyryl-methan, Butyrylaceton*** $C_7H_{12}O_2 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylpropylketon, Äthylacetat und Natrium (Claisen, Ehrhardt, *B.* 22, 1014, 1015; Fittig, *A.* 353, 35). Aus Äthylbutyrat, Aceton und Natrium (Cl., E., *B.* 22, 1016). Durch Erhitzen von C-Butyrylacetessigsäuremethylester mit Wasser im Rohr auf 140—150° (Bouveault, Bongert, *C. r.* 132, 703; *Bl.* [3] 27, 1084). — Fruchtartig riechende Flüssigkeit. Kp: 174—175° (Cl., E.); Kp_{20}: 69—70° (B., B.). D^{15}: 0,9411 (Cl., E.). Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Reagiert gegen Lackmus sauer. Färbt eine alkoh. Eisenchloridlösung rot. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Methylpropylisoxazol, mit Hydrazin zu Methylpropylpyrazol und mit Semicarbazid zu Methylpropylpyrazolcarbonamid (B., B.). — $NaC_7H_{11}O_2$. Weiße hygroskopische Krystalle. F: 152°. Löslich in Äther (B., B.). — Kupfersalz. Weißlichblaue Krystalle. F: 161° (Cl., E., *B.* 22, 1015 Anm. 1; B., B.). Etwas löslich in Äther (B., B.).

2. ***Heptandion-(3.4), $\gamma.\delta$-Dioxo-heptan, Propionylbutyryl*** $C_7H_{12}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Oxydation von Dipropylketon durch Salpeter-

säure (FILETI, PONZIO, *J. pr.* [2] 55, 194; PONZIO, BORELLI, *G.* 32 I, 421). Durch Einw. von salpetriger Säure auf das Monoxim $CH_3\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ (LOCQUIN, *Bl.* [3] 31, 1174). — Gelbliche Flüssigkeit von diacetylähnlichem Geruch. Kp_{760}: 147° (P., B.); Kp: 145—146° (L.). D_4^0: 0,885 (L.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (P., B.).

Heptanon-(4)-oxim-(3), *δ*-Oxo-*γ*-oximino-heptan, Isonitroso-dipropylketon $C_7H_{13}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Neben Propionylbutyryl bei der Oxydation von Dipropylketon mit Salpetersäure (PONZIO, BORELLI, *G.* 32 I, 421). Aus Dipropylketon durch Einw. von Amylnitrit und HCl (P., B., *G.* 32 I, 423). Durch Einw. von Nitrosylchlorid auf die äther. Lösung von Äthylbutyrylessigsäure (LOCQUIN, *Bl.* [3] 31, 1165). — Farbloses dickes Öl. Kp_{16}: 145° (P., B.). Unlöslich in Wasser. — Gibt in äther. Lösung mit N_2O_4 *α.α*-Dinitropropan (P., B.).

Heptan-dioxim-(3.4), Propionylbutyryl-dioxim $C_7H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Oximierung des Heptandions-(3.4) (FILETI, PONZIO, *J. pr.* [2] 55, 194; LOCQUIN, *Bl.* [3] 31, 1175). Aus Isonitrosodipropylketon in überschüssiger Natronlauge mittels salzsauren Hydroxylamins (PONZIO, BORELLI, *G.* 32 I, 423). Bei 20-stündigem Erwärmen auf 100° von 4.4-Dichlorheptanon-(3) mit salzsaurem Hydroxylamin und Na_2CO_3 (FAWORSKI, *J. pr.* [2] 51, 560; vgl. P., B., *G.* 32 I, 419). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 167—168°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, sehr wenig in Wasser, Benzol und Ligroin. — Liefert durch Destillation mit 20%iger Schwefelsäure das Heptandion-(3.4) (F., P., *J. pr.* [2] 55, 194). .Liefert mit überschüssigem Phenylhydrazin das Propionylbutyryl-phenylosazon (P., B.).

3. *2-Methyl-hexandion-(3.5)*, *β.δ-Dioxo-ε-methyl-hexan*, *Acetylisobutyrylmethan*, *Isobutyrylaceton* $C_7H_{12}O_2 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus *γ*-Acetyl-*α.α*-dimethyl-acetessigsäuremethylester durch Kochen mit Barytwasser oder Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 120° (CONRAD, GAST, *B.* 31, 1342). Durch Erhitzen von *α*-Isobutyryl-acetessigester mit Wasser im Rohr auf 140—150° (BOUVEAULT, *C. r.* 131, 47). — Öl. Kp: 160—170° (C., G.), 168° (B.). Färbt sich mit $FeCl_3$ tiefrot (C., G.). — $Cu(C_7H_{11}O_2)_2$. Blaßblaue Nadeln (aus Methylalkohol). F: 171° (C., G.).

4. *2-Methyl-hexandion-(4.5)*, *β.γ-Dioxo-ε-methyl-hexan*, *Methylisobutyldiketon*, *Acetylisovaleryl* $C_7H_{12}O_2 = CH_3\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Isonitroso-methylisoamylketon (s. u.) mit verdünnter Schwefelsäure (OTTE, v. PECHMANN, *B.* 22, 2122). Aus Äthylisobutylketon durch Oxydation mittels Salpetersäure, neben Dinitroäthan und Isovaleryldinitroäthan (FILETI, PONZIO, *J. pr.* [2] 55, 199). — Gelbes Öl. Kp: 138°; D^{22}_4: 0,9082 (O., v. P.).

2-Methyl-hexanon-(5)-oxim-(4), Isonitroso-methylisoamylketon $C_7H_{13}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man versetzt die Lösung von 27 g Isobutylacetessigester in 300 ccm Wasser und 8 g KOH mit der Lösung von 10 g $NaNO_2$ in wenig Wasser, kühlt ab, säuert mit Schwefelsäure an und schüttelt mit Äther aus (TREADWELL, WESTENBERGER, *B.* 15, 2788). — Blättchen. F: 42°. Sublimiert leicht. Löst sich leicht in Alkohol und Äther, wenig in kaltem Wasser, leichter in heißem. Löst sich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe.

2-Methyl-hexanon-(4)-oxim-(5), Isonitroso-äthylisobutylketon $C_7H_{13}O_2N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Äthylisobutylketon und Amylnitrit (PONZIO, *G.* 27 I, 276). — Platte Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 64—65°. — Wird durch N_2O_4 in Isovaleryldinitroäthan verwandelt.

2-Methyl-hexandioxim-(4.5), Methyl-isobutyl-glyoxim $C_7H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 170—172° (OTTE, v. PECHMANN, *B.* 22, 2123; FILETI, PONZIO, *J. pr.* [2] 55, 199). — Nickelmethylisobutylglyoximin $Ni(C_7H_{13}O_2N_2)_2$. Orangerote Nadeln (aus Methylalkohol). F: 160° (TSCHUGAJEW, *Z. a. Ch.* 46, 148). — Platomethylisobutylglyoximin $Pt(C_7H_{13}O_2N_2)_2$. Braune Nadeln. Schmilzt gegen 220°. Sublimierbar (TSCH., *Z. a. Ch.* 46, 155).

5. *2-Methyl-hexanon-(4)-al-(6)*, *α.γ-Dioxo-ε-methyl-hexan*, *Isovalerylacetaldehyd* $C_7H_{12}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Aus Methylisobutylketon und Ameisensäureester in Gegenwart von Natrium (COUTURIER, VIGNON, *C. r.* 140, 1696). — Flüssig. Kp_{12}: 51—53°. — Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Färbt sich im Laufe einiger Tage gelb unter Abscheidung von Wasser. — $Cu(C_7H_{11}O_2)_2$. Blaue Nadeln. F: 142—143°. Löslich in Äther.

6. *3-Methyl-hexandion-(2.4)*, *β.δ-Dioxo-γ-methyl-hexan*, *Methyl-acetyl-propionyl-methan*, *α-Acetyl-α-propionyl-äthan* $C_7H_{12}O_2 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diäthylketon, Äthylacetat und Natrium (CLAISEN, EHRHARDT, *B.* 22, 1017). — Öl. Kp: 167—170°. — $Cu(C_7H_{11}O_2)_2$. Blauer Niederschlag. F: 195° (CLAISEN, *A.* 277, 170).

7. ***3-Äthyl-pentanon-(2)-al-(1), α.β-Dioxo-γ-äthyl-pentan*** $C_7H_{12}O_2$ = $(C_2H_5)_2CH\cdot CO\cdot CHO$.

Dimethylacetal, α'.α'-Dimethoxy-α.α-diäthylaceton $C_9H_{18}O_3$ = $(C_2H_5)_2CH\cdot CO\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von γ.γ-Dichlor-α.α-diäthylacetessigsäureäthylester mit Natriummethylat-Lösung (JAMES, *A.* 231, 242). — Acetalähnlich riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit. Kp: 134°. D^{15}: 0,886. Unlöslich in Wasser. Mit Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar. — Verbindet sich weder mit Natriumdisulfit noch mit Essigsäureanhydrid.

8. ***3-Äthyl-pentandion-(2.4), β.δ-Dioxo-γ-äthyl-pentan, Äthyl-acetylaceton*** $C_7H_{12}O_2$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Acetylacetons und C_2H_5I bei 150° (A. COMBES, *A. ch.* [6] 12, 247; BÜLOW, DEIGLMAYR, *B.* 37, 4528; FITTIG, *A.* 353, 39). Entsteht neben Acetylaceton-O-äthyläther aus dem Silbersalz des Acetylacetons und C_2H_5I (CURTISS, *Am.* 17, 436). — Flüssig. Kp: 178—179° (A. C.); Kp_{12-15}: 64—67° (CU.). D_4^4: 0,9711; D_{25}^{25}: 0,9541; D_{50}^{50}: 0,9407; D_{100}^{100}: 0,9208 (PERKIN, *Soc.* 61, 851). Mischt sich mit Alkohol, Äther und Chloroform (A. C.). Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 61, 851. — Wird von Kalilauge in Essigsäure und Methylpropylketon zerlegt (A. C.). Gibt mit Resorcin in Acetanhydrid und Eisessig das 2-Methyl-3-äthyl-4-anhydromethyl-7-oxy-1.4-benzopyranol (B., D.). — $Cu(C_7H_{11}O_2)_2$. Graugrüne Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 210—212° unter Bräunung. Leicht löslich in $CHCl_3$, sehr wenig in kaltem Alkohol (CURTISS, *Am.* 17, 436). — Äthylacetylaceton-siliconiumsalze $[(C_7H_{11}O_2)_3Si]Ac$. Perjodid $[(C_7H_{11}O_2)_3Si]I_3$. Violettbraune Prismen (DILTHEY, *A.* 344, 319). — $[(C_7H_{11}O_2)_3Si]AuCl_4$. Goldgelbe Nadeln (aus Chloroform + Äther). F: 148°. Löslich in Chloroform (D.). — $[(C_7H_{11}O_2)_3Si]FeCl_4$. Gelbe Nädelchen. F: 157° (D.). — $[(C_7H_{11}O_2)_3Si]_2PtCl_6$. Orangefarbene Prismen. Zersetzt sich beim Erhitzen; ist bei 300° noch nicht geschmolzen (D.).

9. ***2.2-Dimethyl-pentanon-(3)-al-(5), α.γ-Dioxo-δ.δ-dimethyl-pentan, Trimethylacetyl-acetaldehyd*** $C_7H_{12}O_2$ = $(CH_3)_3C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Aus Pinakolin und Ameisensäureester in Gegenwart von Natrium (COUTURIER, VIGNON, *C. r.* 140, 1696). — Stechend riechende Flüssigkeit. Kp: 148°; Kp_{12}: 53—54°. Reagiert stark sauer. — Reduziert FEHLINGsche Lösung und Silberlösung. Färbt sich mit $FeCl_3$ blutrot. Das Semicarbazon bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 166°. — $Cu(C_7H_{11}O_2)_2$. Dunkelblaue Tafeln. F: 125—126°. Löslich in Äther und Alkohol.

10. ***3.3-Dimethyl-pentandion-(2.4), β.δ-Dioxo-γ.γ-dimethyl-pentan, Dimethyl-acetylaceton*** $C_7H_{12}O_2$ = $CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Natrium-Methylacetylaceton (dargestellt aus Methylacetylaceton und alkoholischem Natriumäthylat) mit CH_3I auf 120—130° (A. COMBES, C. COMBES, *Bl.* [3] 7, 783). — *Darst.* Man gibt unter Abkühlen zu einer Lösung von 8,5 g Natrium in 85 g Alkohol in berechneten Mengen Methylacetylaceton und dann Methyljodid, kocht 35 Stunden, verdampft den Alkohol und schüttelt nach der Zugabe von Wasser mit Äther aus (SALKIND, Ж. 37, 491; *C.* 1905 II, 752). — Flüssig. Kp: 175—177° (A. C., C. C.), 173—174° (PERKIN, *Soc.* 65, 824). D_4^4: 0,9564; D_{25}^{25}: 0,9438; D_{50}^{50}: 0,9284; D_{100}^{100}: 0,9158 (PERKIN, *Soc.* 65, 824). Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 65, 824; 69, 1237. Verbindet sich nicht mit Ammoniak (A. C., C. C.). — Liefert in alkoh. Lösung mit Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff Duplodimethylacetylacetontetrasulfid (Syst. No. 3008) (FROMM, ZIERSCH, *B.* 39, 3606). Einw. von Harnstoff: DE HAAN, *R.* 27, 188.

1.1.5.5-Tetrachlor-3.3-dimethyl-pentandion-(2.4), symm. Tetrachlor-dimethylacetylaceton $C_7H_8O_2Cl_4$ = $CHCl_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot CHCl_2$. *B.* Entsteht unter CO_2-Abspaltung bei der Einw. von Wasser auf Tetrachlorfilicinsäure (Syst. No. 694) (BÖHM, *A.* 307, 281). — Diamantglänzende Prismen (aus heißem Petroläther). F: 95—96°. — Wird von Sodalösung und Alkalilaugen rasch zersetzt. Geht durch weitere Einw. von Chlor nicht in eine Hexachlorverbindung über.

1.1.5.5-Tetrabrom-3.3-dimethyl-pentandion-(2.4), symm. Tetrabrom-dimethylacetylaceton $C_7H_8O_2Br_4$ = $CHBr_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot CHBr_2$. *B.* Durch Bromieren von Dimethylacetylaceton mit einem Überschuß von Brom (BÖHM, *A.* 307, 278). — Prismen (aus niedrig siedendem Petroläther). F: 78°. Leicht löslich in fast allen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Wird durch Sodalösung und Alkalilauge rasch zersetzt. Überschüssiges Brom verändert nicht. Durch Brom und Natronlauge entsteht Hexabromdimethylacetylaceton.

1.1.1.5.5.5-Hexabrom-3.3-dimethyl-pentandion-(2.4), Hexabrom-dimethylacetylaceton $C_7H_6O_2Br_6$ = $CBr_3\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot CBr_3$. *B.* Bei der Spaltung der Tetrabromfilicinsäure durch Alkalien (BÖHM, *A.* 307, 275). Durch Einw. von Brom und Natronlauge auf Tetrabromdimethylacetylaceton (B., *A.* 307, 279). — Krystalle (aus heißem Eisessig). Schmilzt bei 149—150°, erstarrt nach dem Schmelzen zwischen 110° und 120° plötzlich. Leicht löslich in Benzol und Äther, weniger leicht in Alkohol, löslich in warmem Eisessig.

schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser. — Die alkoholische Lösung macht aus Jodkalium-Lösung Jod frei, reagiert aber nicht mit Eisenchlorid. Wird von wäßr. Alkalien beim Kochen oder Erhitzen (100°) unter Druck nicht verändert. Alkoholische Kalilauge liefert schon in der Kälte Bromoform unter Abscheidung von Bromkalium. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak oder beim Einleiten des Gases in eine Lösung des Hexabromdimethylacetylacetons in Benzol entsteht in sehr geringer Menge eine in heißem Wasser lösliche krystallinische Verbindung vom Schmelzpunkt 263°.

7. Dioxo-Verbindungen $C_8H_{14}O_2$.

1. ***Octandial, a.ϑ-Dioxo-octan, Korksäuredialdehyd*** $C_8H_{14}O_2 = OHC\cdot[CH_2]_6\cdot CHO$. *B.* Man leitet Wasserdampf durch die Mischung von *a.a'*-dioxysebacinsaurem Barium (60 g), PbO_2 (98 g) und der zur Bindung des Bariums und Bleis nötigen Menge 25°/₀iger Phosphorsäure und äthert das mit Ammonsulfat gesättigte Destillat aus (Baeyer, *B.* 30, 1963). Aus *a.a'*-Dioxysebacinsäure oder besser aus ihrem Diacetylderivat beim Erhitzen auf 230° (Le Sueur, *Soc.* 91, 1368). — Öl. Kp_{20}: 140—145°; Kp_{760}: 230—240° (teilweise Zersetzung). Sehr leicht löslich in Wasser. Die wäßr. Lösung riecht önantholartig. — Polymerisiert sich schnell. Wird von $KMnO_4$ zur Korksäure oxydiert (B.). Einw. von benzolsulfhydroxamsaurem Kalium: Angelico, Fanara, *G.* 31 II, 39.

Polymeres Octandial $(C_8H_{14}O_2)_x$. *B.* Beim Aufbewahren von reinem Octandial (Baeyer, *B.* 30, 1963). — Kautschukartige Masse, die allmählich steinhart wird. Geht beim Destillieren (230—240° unter gewöhnlichem Druck) oder beim Kochen mit verd. Schwefelsäure wieder in den monomolekularen Aldehyd über.

Octandioxim-(1.8), Korksäuredialdoxim $C_8H_{16}O_2N_2 = HO\cdot N:CH\cdot[CH_2]_6\cdot CH:N\cdot OH$. Prismen (aus Alkohol). F: 150—155°. Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol (Baeyer, *B.* 30, 1964).

2. ***Octandion-(2.3), β.γ-Dioxo-octan, Acetylcaproyl*** $C_8H_{14}O_2 = CH_3\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Methylhexylcarbinol mittels Salpetersäure (D: 1,38), neben Dinitrohexan (Ponzio, *G.* 31 I, 406). Entsteht neben anderen Körpern beim Erwärmen von Octanon-(2) oder Octanon-(3) mit Salpetersäure (D: 1,38) (Fileti, Po., *G.* 25 I, 244; 28 II, 265). Aus seinem Monoxim durch verdünnte Schwefelsäure (Po., Prandi, *G.* 28 II, 281; *J. pr.* [2] 58, 402). — $Kp_{738,8}$: 172—173° (Po., Pr.).

Octanon-(3)-oxim-(2), β-Oximino-γ-oxo-octan $C_8H_{15}O_2N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Nitrosylchlorid auf die äther. Lösung von Methylcaproylessigsäure (Locquin, *Bl.* [3] 31, 1168). — F: 39°. Kp_{16}: 139°.

Octanon-(2)-oxim-(3), γ-Oximino-β-oxo-octan, Isonitroso-methylhexylketon $C_8H_{15}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. Ponzio, Prandi, *G.* 28 II, 279. — *B.* Bei der Einw. von Amylnitrit auf Methylhexylketon (Holleman, *R.* 10, 214). Aus n-Amyl-acetessigester durch Verseifung mit KOH und darauf folgende Behandlung mit salpetriger Säure (Po., Pr., *G.* 28 II, 280). Durch Einw. von Nitrosylchlorid auf die äther. Lösung von n-Amyl-acetessigsäure (L., *Bl.* [3] 31, 1167). — *Darst.* Man versetzt 50 g Methylhexylketon mit 5—6 ccm konz. Salzsäure und gibt unter Kühlung 44 g Amylnitrit allmählich hinzu (Behr-Bregowski, *B.* 30, 1515). — Krystalle (aus Äther oder Ligroin). F: 59° (H.), 55—56° (Po., Pr.), 54° (auf dem Quecksilberbade) (L.). Kp_{11}: 133° (L.). Sehr leicht löslich in Äther (H.). — Bei der Oxydation durch Salpetersäure entsteht Capronsäure (H.).

Octan-dioxim-(2.3), Acetylcaproyl-dioxim $C_8H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Octanon-(2)-oxim-(3) und Hydroxylamin (L., *Bl.* [3] 31, 1167). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol) (Fileti, Ponzio, *G.* 25 I, 244). F: 167° bis 169° (F., Po., *G.* 28 II, 265), 170—171° (Po., *G.* 31 I, 406), 173° (korr.) (L.).

3. ***Octandion-(2.7), β.η-Dioxo-octan, a.δ-Diacetylbutan*** $C_8H_{14}O_2 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei ¹/₄-stdg. Kochen von Diacetyladipinsäureester mit einer konz. Lösung von KOH in Methylalkohol (Marshall, Perkin, *Soc.* 57, 241). Aus Adipinsäuredichlorid und $CH_3\cdot ZnI$ in Toluol (Blaise, Koehler, *C. r.* 148, 490; *Bl.* [4] 5, 684). Bei der Elektrolyse einer wäßr. Lösung von lävulinsaurem Kalium (Hofer, *B.* 33, 655). — Blättchen. F: 43—44° (M., P.; B., K.). Kp_{10}: 114° (B., K.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Destilliert farblos, das Destillat färbt sich aber sofort grün. — Zerfällt beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in 1-Methyl-2-äthanoyl-cyclopenten-(1) und Wasser (M., P.).

Octan-dioxim-(2.7) $C_8H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 158° (B., K., *Bl.* [4] 5, 685).

4. ***Octandion-(3.4), Propionylvaleryl*** $C_8H_{14}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthylamylketon durch Salpetersäure (FILETI, PONZIO, *G.* **28** II, **264**). — In Form seines Dioxims (s. u.) isoliert.

Dioxim $C_8H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. F: ca. 139° bis 141° (FILETI, PONZIO, *G.* **28** II, 264).

5. ***Octandion-(3.5), γ.ε-Dioxo-octan, Propionyl-butyryl-methan*** $C_8H_{14}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge durch 4-tägiges Erhitzen von Octadiin-(3.5) $C_2H_5\cdot C\vdots C\cdot C\vdots C\cdot C_2H_5$ mit alkoh. Sublimatlösung im Rohr auf 100° (DUPONT, *C. r.* **148**, 1523). — Kp_{30}: 75°. — $Cu(C_8H_{13}O_2)_2$. Hellblaue Krystalle (aus Alkohol). F: 158,5°.

6. ***Octandion-(4.5), δ.ε-Dioxo-octan, Dibutyryl*** $C_8H_{14}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Zersetzung des Monoxims (s. u.) in 85°/₀iger Ameisensäure mit Bleikammerkrystallen (LOCQUIN, *Bl.* [3] **31**, 1175). Aus Butyroin $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ mittels Salpetersäure (neben wenig Dinitropropan) (PONZIO, *G.* **31** I, **460**; *J. pr.* [2] **63**, 367). Beim Leiten der Dämpfe von Butyroin über fein verteiltes Kupfer, das auf 200—250° erhitzt wird (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* **140**, 1699; *Bl.* [3] **35**, 652; B., *Bl.* [4] **3**, 123). Als Nebenprodukt bei der Einw. von 2 At.-Gew. Natrium auf 1 Mol.-Gew. Buttersäureäthylester in Gegenwart von Äther oder Benzol, neben Butyroin (B., L., *C. r.* **140**, 1595; *Bl.* [3] **35**, 638). — Gelbes Öl. Kp_{760}: 168° (B., L., *C. r.* **140**, 1699; *Bl.* [3] **35**, 652); Kp_{755}: 166—169°; Kp_{12}: 59—60°; D_4^0: 0,934 (L., *Bl.* [3] **31**, 1175).

Octanon-(5)-oxim-(4), ε-Oxo-δ-oximino-octan, Dibutyrylmonoxim $C_8H_{15}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Nitrosylchlorid auf die äther. Lösung von Propylbutyrylessigsäure (LOCQUIN, *Bl.* [3] **31**, 1166). — Kp_{12}: 117—120°. (Ist nicht in völlig reinem Zustande erhalten worden.)

Octan-dioxim-(4.5), Dibutyryl-dioxim $C_8H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Dibutyryl und Hydroxylamin (LOCQUIN, *Bl.* [3] **31**, 1175). — Nadeln (aus Petroläther + Alkohol oder aus Benzol). Schmilzt bei 186—187° (korr.) unter Sublimation (L.); F: 175° (PONZIO, *G.* **31** I, 461; *J. pr.* [2] **63**, 368). Löslich in Alkohol und Äther; unlöslich in Wasser und Petroläther (P.).

7. ***2-Methyl-heptandion-(3.4), γ.δ-Dioxo-β-methyl-heptan, Butyrylisobutyryl*** $C_8H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$.

Monoxim, 2-Methyl-heptanon-(4)-oxim-(3) $C_8H_{15}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Nitrosylchlorid auf die äther. Lösung von Isopropylbutyrylessigsäure (LOCQUIN, *Bl.* [3] **31**, 1166). — Kp_{14}: 115—119°. (Ist nicht in ganz reinem Zustande erhalten worden.)

8. ***2-Methyl-heptandion-(3.6), β.ε-Dioxo-ζ-methyl-heptan, ω.ω-Dimethylacetonylaceton, ω-Dimethyl-lävulinsäuremethylketon*** $C_8H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch 5-stündiges Kochen von 10 g 2-Methyl-heptandiol-(2.3)-on-(6) mit 100 ccm 5°/₀iger Schwefelsäure (HARRIES, *B.* **35**, 1182). Bei der Oxydation der α.α'-Dioxy-α-methyl-α'-isopropyl-adipinsäure mittels $KMnO_4$ (WALLACH, MEISTER, *A.* **362**, 263, 266). Bei gelindem Erwärmen einer Lösung von β-Tanacetketocarbonsäure (Syst. No. 282) in Soda mit 2°/₀iger $KMnO_4$-Lösung (= 2 At. Sauerstoff) (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **30**, **433**). Durch Zers. des Carvenenozonids mit Wasserdampf (SEMMLER, *B.* **42**, 527). — Flüssig. Kp: 211° (W., M.); Kp_{22}: 102—106° (T., S.); Kp_{12}: 90—92° (H.); Kp_{10}: 82—86° (S.). D^{19}: 0,938 (W., M.); D^{20}: 0,95 (S.). n_D^{19}: 1,4305 (W., M.); n_D: 1,433 (S.). — Mit alkalischer Bromlösung entstehen $CHBr_3$ und 2-Methylhexanon-(3)-säure-(6) (T., S.). Mit alkoholischem Ammoniak entsteht bei 180° 2-Methyl-5-isopropyl-pyrrol (Syst. No. 3048) (T., S.). Gibt mit essigsaurem Semicarbazid die Verbindung $\begin{matrix} CH = C(CH_3) \\ \vdots \\ CH = C[CH(CH_3)_2] \end{matrix} \!\!> N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (Syst. No. 3048) (W., M.).

Dioxim $C_8H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_2CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. Prismen (aus Wasser). F: 132° (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **30**, 434), 137° (WALLACH, MEISTER, *A.* **362**, 264). Ziemlich schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (W., M.).

Tetrakis-[β.β.ε.ε-äthylthio]-ζ-methyl-heptan $C_{16}H_{34}S_4 = (CH_3)_2CH\cdot C(S\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(S\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-heptandion-(3.6) und Äthylmercaptan beim Einleiten von HCl-Gas (POSNER, *B.* **33**, 2992). — Öl.

Tetrakis-[β.β.ε.ε-äthylsulfon]-ζ-methyl-heptan $C_{16}H_{34}O_8S_4 = (CH_3)_2CH\cdot C(SO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(SO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_3$. Krystallinisches Pulver (aus Alkohol). F: 129—131° (POSNER, *B.* **33**, 2992). Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

9. *2-Methyl-heptandion-(4.5), γ.δ-Dioxo-ζ-methyl-heptan, Propionyl-isoamyl* $C_8H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. Kp_{18}: 59—60° (LOCQUIN, *Bl.* [3] 31, 1176).

Monoxim, 2-Methyl-heptanon-(4)-oxim-(5) $C_8H_{15}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Nitrosylchlorid auf die äther. Lösung von Äthylisovalerylessigsäure (LOCQUIN, *Bl.* [3] 31, 1166). — F: 38—39°. Kp_{12}: 117—118°.

Dioxim, 2-Methyl-heptan-dioxim-(4.5) $C_8H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem 5-Monoxim (s. o.) und Hydroxylamin (LOCQUIN, *Bl.* [3] 31, 1167). — Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 166—167° (korr.) unter Sublimation. Schwer löslich in Petroläther, ziemlich in siedendem Benzol, leicht in Äther und Alkohol.

10. *2-Methyl-heptandion-(4.6), β.δ-Dioxo-ζ-methyl-heptan, Acetyl-isoamyl-methan, Isoamyl-aceton* $C_8H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Isovalerylacetessigsäuremethylester mit Wasser auf 140—150° (BONGERT, *C. r.* 133, 821; BOUVEAULT, BONG., *Bl.* [3] 27, 1085). — Fruchtartig riechende Flüssigkeit. Kp_{19}: 76°. D_4^0: 0,936. — $Cu(C_8H_{13}O_2)_2$. Blaßblaue Krystalle. F: 142°. Etwas löslich in Äther, unlöslich in Petroläther.

11. *2-Methyl-heptandion-(5.6), ε.ζ-Dioxo-β-methyl-heptan, Acetyl-isocaproyl* $C_8H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthylisoamylketon durch Salpetersäure (FILETI, PONZIO, *G.* 28 II, 266). Aus dem Isonitroso-isoamylaceton (s. u.) mittels 15%iger Schwefelsäure (OTTE, v. PECHMANN, *B.* 22, 2123). — Öl. Kp: 163°; spez. Gew.: 0,8814 bei 19°/4° (O., v. P.).

2-Methyl-heptanon-(6)-oxim-(5), Isonitroso-isoamylaceton $C_8H_{15}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Verseifen des Isoamylacetessigsäureäthylesters mit verd. kalter Natronlauge und darauffolgende Einw. von salpetriger Säure (O., v. P., *B.* 22, 2123; BEHR-BREGOWSKI, *B.* 30, 1518; BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* 135, 296). — Krystalle (aus Petroläther). F: 32—33°. Kp_{15}: 128° (B., L.).

2-Methyl-heptanon-(5)-oxim-(6), Isonitroso-äthylisoamylketon $C_8H_{15}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthylisoamylketon, Isoamylnitrit und HCl (PONZIO, DE GASPARI, *G.* 28 II, 275). — Flüssig.

2-Methyl-heptan-dioxim-(5.6), Acetylisocaproyldioxim $C_8H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N:OH)\cdot CH_3$. Glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 172° bis 173° (OTTE, v. PECHMANN, *B.* 22, 2124), 177—178° (FILETI, PONZIO, *G.* 28 II, 266).

12. *2-Methyl-heptanon-(5)-al-(7), α.γ-Dioxo-ζ-methyl-heptan, Isocaproyl-acetaldehyd* $C_8H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Aus Methylisoamylketon und Ameisensäureester in Gegenwart von Natrium (COUTURIER, VIGNON, *C. r.* 140, 1696). — Die freie Verbindung polymerisiert sich sehr leicht und wird schon bei der Destillation im Vakuum zersetzt. — $Cu(C_8H_{13}O_2)_2$. F: 120°.

13. *3-Methyl-heptandion-(2.4), β.δ-Dioxo-γ-methyl-heptan, Methyl-acetyl-butyryl-methan, α-Methyl-α-butyryl-aceton* $C_8H_{14}O_2 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Natriumbutyrylaceton und CH_3I (BOUVEAULT, BONGERT, *Bl.* [3] 27, 1086). — Farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{30}: 89—90°. D_4^0: 0,955. — Wird von verd. Alkalien in Essigsäure und Äthylpropylketon gespalten. — $Cu(C_8H_{13}O_2)_2$. Grünlichgraue Nadeln (aus Alkohol + Chloroform). F: 163°.

14. *3-Methyl-heptandion-(2.6), β.ζ-Dioxo-γ-methyl-heptan, α.γ-Diacetyl-butan* $C_8H_{14}O_2 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. Linksdrehende Form. *B.* Bei der Oxydation von Laurolen mit $KMnO_4$ (NOYES, DERICK, *Am. Soc.* 31, 672). — Öl. Kp_{7-10}: ca. 60°. D_4^{14}: 0,9888. D_4^{20}: 0,9881. $[\alpha]_D^{20}$: —8,5° (in 32,5%iger äther. Lösung). — Spaltet beim Erwärmen Wasser ab und geht dabei wahrscheinlich in ein cyclisches Monoketon über.

15. *3-Äthyl-hexanon-(4)-al-(6), α.γ-Dioxo-δ-äthyl-hexan, [Diäthyl-acetyl]-acetaldehyd* $C_8H_{14}O_2 = (CH_3\cdot CH_2)_2CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Aus Diäthylaceton $(C_2H_5)_2CH\cdot CO\cdot CH_3$ und Ameisensäureester in Gegenwart von Natrium (COUTURIER, VIGNON, *C. r.* 140, 1695). — Kp: 173—174°; Kp_{13}: 60—62°. — Das Semicarbazon bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 162°. — $Cu(C_8H_{13}O_2)_2$. Blauschwarze Krystalle. F: 68°. Löslich in Äther.

16. *2.5-Dimethyl-hexandion-(3.4), γ.δ-Dioxo-β.ε-dimethyl-hexan, Diisobutyryl* $C_8H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. Aus Isopropyl-isobutyl-keton mittels Salpetersäure (PONZIO, *G.* 30 II, 26). Aus Isobutyroin $(CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)_2$

mittels Salpetersäure (P., *G.* 31 I, 462; *J. pr.* [2] 63, 368). Durch Überleiten von Isobutyroin über fein verteiltes Kupfer bei 220° (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] 35, 653). — Kp: 144° bis 145°. D_4^0: 0,912 (B., L.). — Gibt mit Methylmagnesiumjodid die Verbindung $(CH_3)_2CH\cdot CO\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH(CH_3)_2$ und mit Phenylmagnesiumbromid die Verbindung $(CH_3)_2CH\cdot CO\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot CH(CH_3)_2$ (B., L.).

Monoxim $C_8H_{15}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. Kp_{16}: 135° (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] 35, 653).

Dioxim $C_8H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_2CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:NOH)\cdot CH(CH_3)_2$. Blättchen aus Chloroform; F: 166—167° (PONZIO, *G.* 30 II, 26). Nadeln (aus Benzin); schmilzt bei 162—164° unter teilweiser Sublimation (PONZIO, *G.* 31 I, 462; *J. pr.* [2] 63, 368). Krystalle aus Benzol; F: 171,5° (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] 35, 653). Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Petroläther und Wasser (P.).

17. ***3.4-Dimethyl-hexandion-(2.5), β.ε-Dioxo-γ.δ-dimethyl-hexan, β.γ-Diacetyl-butan*** $C_8H_{14}O_2 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von 3-Chlor-butanon-(2) in absolutem Äther mit Natrium (VLADESCO, *Bl.* [3] 6, 809). — Flüssig. Kp: 210°. — Verbindet sich mit $NaHSO_3$.

18. ***Dioxo-Verbindung*** $C_8H_{14}O_2$ unbekannter Konstitution ***aus ätherischem Muskatnußöl.***

Dioxim $C_8H_{16}O_2N_2 = C_8H_{14}(:N\cdot OH)_2$. *B.* Man oxydiert die bei 205—215° siedende Fraktion des ätherischen Muskatnußöles mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure, destilliert das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf, zieht das Destillat mit Äther aus und behandelt den Extrakt mit salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge (POWER, SALWAY, *Soc.* 91, 2050). — Rechtwinklige Prismen (aus Alkohol). F: 140°. Löslich in warmem Essigester, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Petroläther. — Verharzt bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure.

8. Dioxo-Verbindungen $C_9H_{16}O_2$.

1. ***Nonandion-(2.4), β.δ-Dioxo-nonan, Acetyl-caproyl-methan, Caproylaceton*** $C_9H_{16}O_2 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Bei Einw. von verd. Schwefelsäure auf Pentyl-acetyl-acetylen (MOUREU, DELANGE, *C. r.* 131, 710; *Bl.* [3] 25, 305). Beim Erhitzen von α-Caproyl-acetessigsäuremethylester mit Wasser auf 140—150° (BONGERT, *C. r.* 133, 821; BOUVEAULT, BO., *Bl.* [3] 27, 1086). — Fruchtartig riechende Flüssigkeit. F: —18°; Kp_{22}: 105—107°; D^0: 0,9378 (M., D.). F: —18°; Kp_{20}: 100°; D_4^0: 0,936 (BOU., BON.). — Gibt in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ eine rote Färbung (M., D.). Beim Kochen mit wäßr., 10°/₀iger Kalilauge entstehen Methylamylketon, Aceton, Capronsäure und Essigsäure (M., D., *C. r.* 131, 800). — $Cu(C_9H_{15}O_2)_2$. Blaßblaue Krystalle. F: 136°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (BOU., BON.).

2. ***Nonandion-(2.8), β.ϑ-Dioxo-nonan, α.ε-Diacetyl-pentan*** $C_9H_{16}O_2 = CH_3\cdot CO\cdot [CH_2]_5\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von α.ε-Diacetyl-capronsäureester mit methylalkoholischer Kalilauge (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 55, 335) oder besser mit verd. Schwefelsäure (KAY, PERKIN, *Soc.* 87, 1077). Aus Pimelinsäuredichlorid und $CH_3\cdot ZnI$ (BLAISE, KOEHLER, *C. r.* 148, 491; *Bl.* [4] 5, 688). — Krystalle. Schmilzt bei 46° unter Verflüchtigung (BL., KOE.). F: 48—49° (KI., P.). Kp: 212—215° bei 300 mm; 175—178° bei 130 mm (KI., P.). — Gibt in äther. Lösung bei der Reduktion mit Natrium in Gegenwart von konz. Sodalösung 1.2-Dimethyl-cycloheptandiol-(1.2) $H_2C\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)\cdot CH_3\\ \diagdown CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)\cdot CH_3\end{matrix}$ neben einer öligen Verbindung $C_{18}H_{34}O_3$, die bei 305—310° unter 200 mm Druck siedet (KI., P., *Soc.* 59, 217). Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure entsteht 1-Methyl-2-acetyl-cyclohexen-(1) (KI., P., *Soc.* 57, 16). Verbindet sich mit Natriumdisulfit (KI., P., *Soc.* 55, 336).

Dioxim $C_9H_{18}O_2N_2 = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot [CH_2]_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. Krystallpulver (aus Benzol + Ligroin). F: 84—85° (KI., P., *Soc.* 55, 338). Mäßig löslich in Wasser, leicht in Methylalkohol, Aceton, fast unlöslich in kaltem Ligroin.

3. ***Nonandion-(3.4), γ.δ-Dioxo-nonan, Propionyl-caproyl*** $C_9H_{16}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Zers. seines Mono- oder Dioxims mittels salpetriger Säure (LOCQUIN, *Bl.* [3] 31, 1176). — Kp_{16}: 77—80°. D_4^0: 0,927.

Monoxim, Nonanon-(4)-oxim-(3) $C_9H_{17}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Nitrosylchlorid auf die äther. Lösung von Äthylcaproylessigsäure (LOCQUIN, *Bl.* [3] 31, 1168). — Nadeln. F: 33—34°. Kp_9: 131—132°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

Dioxim, Nonan-dioxim-(3.4) $C_9H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem 3-Monoxim (s. S. 798) und Hydroxylamin (Locquin, *Bl.* [3] 31, 1168). — Nadeln (aus siedendem Benzol). Schmilzt bei 158—158,5° (korr.) unter Sublimation. Schwer löslich in Petroläther, leicht in Äther und Alkohol.

4. ***2-Methyl-octandion-(3.5), γ.ε-Dioxo-β-methyl-octan, Butyryl-isobutyryl-methan*** $C_9H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Butyryl-isobutyryl-essigsäuremethylester mit Wasser im Rohr auf 140—150° (Bouveault, Bongert, *Bl.* [3] 27, 1094). — Fruchtartig riechende Flüssigkeit. Kp_{20}: 89—90°. D_4^0: 0,9339. Gibt mit $FeCl_3$ eine rote Lösung. — $Cu(C_9H_{15}O_2)_2$. Blaue Nadeln. F: 123°. Leicht löslich in neutralen Lösungsmitteln.

5. ***2-Methyl-octandion-(6.7), Methylisohexyldiketon*** $C_9H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Äthylisohexylketon mittels Salpetersäure (Fileti, Ponzio, *G.* 28 II, 267).

Monoxim, 2-Methyl-octanon-(6)-oxim-(7), Isonitroso-äthylisohexylketon $C_9H_{17}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus Äthylisohexylketon durch salpetrige Säure (Ponzio, de Gaspari, *G.* 28 II, 277). — Flüssig.

Dioxim, 2-Methyl-octan-dioxim-(6.7) $C_9H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus Isonitroso-äthylisohexylketon (s. o.) und Hydroxylamin (Fileti, Ponzio, *G.* 28 II, 268; P., de Gaspari, *G.* 28 II, 278). — Nadeln (aus Alkohol). F: 169—170°.

6. ***3-Methyl-octanon-(7)-al-(1)*** $C_9H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHO$. *B.* Aus dem Dioxydihydrocitronellaldimethylacetal mittels Chromsäure in Eisessig, neben geringen Mengen seines Dimethylacetals (Harries, Schauwecker, *B.* 34, 2989). — Dickes gelbliches Öl von stechend bittermandelartigem Geruch. Kp_{16-17}: 115—118°. Mit Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar; unlöslich in Wasser. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Natronlauge. — Rötet fuchsinschweflige Säure. Reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme. Bildet ölige Hydrazone und ein Semicarbazon.

Dimethylacetal, α.α-Dimethoxy-η-oxo-γ-methyl-octan $C_{11}H_{22}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Neben dem Aldehyd in geringen Mengen bei der Oxydation des Dioxydihydrocitronellaldimethylacetals mit Chromsäure in Eisessig (Harries, Schauwecker, *B.* 34, 2989). — Kp_{14}: 130—135°. — Rötet fuchsinschweflige Säure erst nach einigem Stehen. Reduziert Fehlingsche Lösung erst nach erfolgter Verseifung. Bildet ein öliges Hydrazon.

7. ***3.3-Diäthyl-pentandion-(2.4), Diäthyl-acetylaceton, Diäthyl-diacetylmethan*** $C_9H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Äthylacetylacetons und C_2H_5I bei 180° (A. Combes, *A. ch.* [6] 12, 250). — Flüssig. Kp: 200—205°. Wird von Kalilauge in Essigsäure und Diäthylaceton $CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5)_2$ zerlegt.

9. Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_{18}O_2$.

1. ***Decandion-(2.4), Acetyl-heptoyl-methan*** $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methylhexylketon und Äthylacetat durch Natrium (Claisen, Ehrhardt, *B.* 22, 1015). — Farblose Flüssigkeit. F: —6°; Kp_{23}: 130—131°; D^{15}: 0,913 (Kramers, *R.* 16, 120). Kp: 228—229° (C., E.). Dielektrizitätskonstante: Eggers, *C.* 1904 I, 1390. — Gibt mit CH_3I und Natriummethylatlösung Methyl-acetyl-heptoyl-methan (K.). Bei der Kondensation mit Äthylcyanessigsäureäthylester und NH_3 entstehen zwei isomere Methylhexyl-α-oxy-β-cyan-pyridine (Issoglio, *C.* 1905 II, 336). — $Cu(C_{10}H_{17}O_2)_2$. Blaue Krystalle. F: 122° (C., E.).

2. ***Decandion-(2.9), α.ζ-Diacetyl-hexan*** $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot [CH_2]_6 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Korksäuredichlorid und $CH_3 \cdot ZnI$ in Toluol (Blaise, Koehler, *C. r.* 148, 491; *Bl.* [4] 5, 691). — F: 64°. Kp_{12}: 137°.

3. ***Decandion-(3.8), α.δ-Dipropionylbutan*** $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Adipinsäuredichlorid und $C_2H_5 \cdot ZnI$ in Toluol (Blaise, Koehler, *C. r.* 148, 491; *Bl.* [4] 5, 685). — Blättchen. F: 62°. Kp_{16}: 130°. — Gibt mit siedender alkoh. Alkalilauge 1-Äthyl-2-propanoyl-cyclopenten-(1) (B., K., *C. r.* 148, 853).

Dioxim $C_{10}H_{20}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:NOH) \cdot [CH_2]_4 \cdot C(:NOH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 99° (B., K., *Bl.* [4] 5, 685).

4. ***2-Methyl-nonandion-(6.8), Acetyl-[δ-methyl-caproyl]-methan*** $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Essigsäureäthylester und 2-Methyl-heptanon-(6) durch Natrium (LÉSER, *Bl.* [3] 27, 64). — Kp_{20}: 117—119°. D^{15}: 0,9170. n_D: 1,46185. — Kupfersalz. Blaue Nadeln.

5. ***3-Methyl-nonandion-(2.8), α.ε-Diacetyl-hexan*** $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von α-Methyl-α.ε-diacetyl-capronsäureester mit alkoholischer Kalilauge (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 55, 346). — Flüssig. Kp: 232—235° bei 350 mm.

6. ***2.6-Dimethyl-octanon-(3)-al-(8), β-Methyl-δ-isobutyryl-valeraldehyd*** $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHO$. Linksdrehende Form. *B.* Durch Oxydation von Menthen $C_{10}H_{18}$ (Syst. No. 453) mit Ozon (SEMMLER, *B.* 40, 2961). — Kp_9: 122—124°. D^{20}: 0,959. n_D: 1,4483. Ist schwach linksdrehend. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ die Oxymenthylsäure $C_{10}H_{18}O_3$ (Syst. No. 281).

7. ***2.7-Dimethyl-octandion-(4.5), Diisovaleryl*** $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isovaleroin $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ mittels Salpetersäure (PONZIO, *G.* 31 I, 463; *J. pr.* [2] 63, 368). — Gelbes Öl.

Dioxim $C_{10}H_{20}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 195° unter teilweiser Sublimation. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und Petroläther (PONZIO, *G.* 31 I, 463; *J. pr.* [2] 63, 369).

8. ***3-Methoäthyl-heptanon-(6)-al-(1), 2-Methyl-3-äthylal-heptanon-(6), β-Isopropyl-δ-acetyl-valeraldehyd*** $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CHO) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Behandeln von Dihydroterpinen (Syst. No. 453) in Benzol mit Ozon (SEMMLER, *B.* 40, 2960). — Kp_9: 119—125°. D^{20}: 0,9439. n_D: 1,44962. — Bildet ein Disemicarbazon.

9. ***2-Methyl-5-äthanoyl-heptanon-(6), β.δ-Dioxo-γ-isoamyl-pentan, Diacetyl-isoamyl-methan, Isoamyl-acetylaceton*** $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Acetylacetons und Isoamyljodid bei 180° (A. COMBES, *A. ch.* [6] 12, 249). — Flüssig. Kp: 220—225°. Wird von Kalilauge in Essigsäure und Methylisohexylketon gespalten.

10. ***2.2.5.5-Tetramethyl-hexanon-(3.4), Hexamethyl-diacetyl, Dipivaloyl*** $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_3C \cdot CO \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Durch Überleiten von Pivaloin über fein verteiltes Kupfer bei 300° (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] 35, 657). — Gelbe Flüssigkeit. Kp: 169—170°; Kp_{21}: 70°. D_4^0: 0,895. — Bildet nur ein Monoxim.

Monoxim $C_{10}H_{19}O_2N = (CH_3)_3C \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus Dipivaloyl und salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart von Zinkoxyd (B., L., *Bl.* [3] 35, 657). — Nadeln (aus Petroläther). F: 123°. Kp_{15}: 125°.

10. Dioxo-Verbindungen $C_{11}H_{20}O_2$.

1. ***Undecandion-(2.3)*** $C_{11}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei ½-stündigem Erwärmen von 5 g Methylnonylketon mit 20 g Salpetersäure (D: 1,2) auf 100° (FILETI, PONZIO, *G.* 24 II, 292). — Flüssig. Kp_{17}: 120°.

3-Monoxim $C_{11}H_{21}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Eintröpfeln von 3,4 g Isoamylnitrit in ein Gemisch aus 5 g Methylnonylketon und 2 ccm rauchender Salzsäure (F., P., *G.* 24 II, 294). Bei 24-stündigem Kochen des Dioxims (s. u.) mit 15%iger Schwefelsäure (F., P.). — Glasglänzende Nadeln oder perlmutterglänzende Tafeln (aus Alkohol). F: 56—58°. Leicht löslich in Alkohol usw. Zerfällt beim Erhitzen mit 20%iger Schwefelsäure auf 300° in Essigsäure, NH_3 und Nonansäure.

Dioxim $C_{11}H_{22}O_2N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus Undecandion-(2.3) und überschüssigem Hydroxylamin (F., P., *G.* 24 II, 293). — Glänzende Tafeln (aus Alkohol). F: 162°. Unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Alkohol usw.

2. ***Undecandion-(2.10), α.η-Diacetyl-heptan*** $C_{11}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man setzt 1.5-Dibrompentan mit Natriumacetessigsäureäthylester in Alkohol um, behandelt mit Wasserdampf und kocht die zurückbleibende, Undecandiondicarbonsäureester enthaltende Lösung mit verd. Alkalien (v. BRAUN, *B.* 40, 3946). Aus Azelainsäuredichlorid

und $CH_3 \cdot ZnI$ (BLAISE, KOEHLER, *C. r.* 148, 491; *Bl.* [4] 5, 692). — Blätter (aus Ligroin). F: 64° (BL., K.), 65° (v. BR.). Leicht löslich, außer in Ligroin.

3. *Undecandion-(3.9), α.ε-Dipropionyl-pentan* $C_{11}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Pimelinsäuredichlorid und $C_2H_5 \cdot ZnI$ (BLAISE, KOEHLER, *C. r.* 148, 491; *Bl.* [4] 5, 688). — Blättchen (aus Benzol). F: 68°. $Kp_{14,5}$: 141°. Leicht löslich in heißem, mäßig in kaltem Benzol.

Dioxim $C_{11}H_{22}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:NOH) \cdot [CH_2]_5 \cdot C(:NOH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 68,5°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol (B., K., *Bl.* [4] 5, 689).

4. *3-Methyl-decandion-(2.4)* $C_{11}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus Decandion-(2.4), Methyljodid und Natriumalkoholat (KRAMERS, *R.* 16, 116). — Flüssig. Kp_{23}: 143—144°. D^{15}: 0,916. — Gibt mit Kupferacetat einen Niederschlag, der sich in Äther mit schmutzig grüner Farbe löst, mit Eisenchlorid charakteristische Färbung.

5. *4-Methyl-decandion-(2.3)* $C_{11}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. Flüssig. Kp_{10}: 94°. D_4^0: 0,891 (LOCQUIN, *Bl.* [3] 31, 1176).

3-Monoxim $C_{11}H_{21}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Nitrosylchlorid auf die äther. Lösung der Säure $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ (L., *Bl.* [3] 31, 1168). — Kp_{10}: 147—149°. D_4^0: 0,948.

6. *2.7-Dimethyl-nonandion-(6.8)* $C_{11}H_{20}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methylnonandion-(6.8) durch Methylierung (LESER, *Bl.* [3] 27, 65). — Kp_{20}: 131—132°. D^{15}: 0,9197. n_D: 1,44937. — Gibt mit Hydroxylamin ein Isoxazol vom Kp_{20}: 133—135°.

7. *3.7-Dimethyl-nonandion-(2.8), β.ζ-Diacetyl-heptan* $C_{11}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ und $HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ beim Verseifen von α.α'-Dimethyl-α.α'-diacetyl-pimelinsäureester mit verd. alkoholischer Kalilauge (KIPPING, MACKENZIE, *Soc.* 59, 587). — Flüssig. Kp: 190—192° bei 100 mm, 202—204° bei 150 mm. Sehr wenig löslich in heißem Wasser; mit den meisten organischen Lösungsmitteln mischbar (K., M.). — Gibt in äther. Lösung bei der Reduktion mit Natrium in Gegenwart von konz. Sodalösung 1.2.3.4-Tetramethyl-cycloheptandiol-(2.3) und β.ϑ-Dioxy-γ.η-dimethylnonan (K., *Soc.* 63, 114).

Dioxim $C_{11}H_{22}O_2N_2 = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. Mikroskopische Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 95—96° (K., M., *Soc.* 59, 589). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol; unlöslich in Ligroin.

11. Dioxo-Verbindungen $C_{12}H_{22}O_2$.

1. *Dodecandion-(3.10), α.ζ-Dipropionyl-hexan* $C_{12}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_6 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Korksäuredichlorid und $C_2H_5 \cdot ZnI$ (BLAISE, KOEHLER, *C. r.* 148, 491; *Bl.* [4] 5, 691). — Krystalle (aus Äther). F: 72°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Äther.

2. *Dodecandion-(6.7), Dicaproyl* $C_{12}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Man leitet die Dämpfe von Capronoin $CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$ über fein verteiltes Kupfer, das auf 200—250° erhitzt wird (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* 140, 1699; *Bl.* [3] 35, 652; B., *Bl.* [4] 3, 123). Als Nebenprodukt bei der Einw. von 2 At.-Gew. Natrium auf 1 Mol.-Gew. Capronsäureäthylester, neben Capronoin (B., L., *C. r.* 140, 1595; *Bl.* [3] 35, 633 Anm., 641). — Gelbe Flüssigkeit. Erstarrt in Eis krystallinisch, verflüssigt sich aber wieder bei gewöhnlicher Temperatur. Kp_{10}: 110—120° (B., L., *Bl.* [3] 35, 652). — Verbindet sich mit Natriumdisulfit.

Dioxim $C_{12}H_{24}O_2N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Benzol). F: 185° (korr.) (B., L., *C. r.* 140, 1595, 1699; *Bl.* [3] 35, 653).

3. *3.3-Dimethyl-decandion-(2.4)* $C_{12}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methyl-decandion-(2.4), Methyljodid und Natriumalkoholat (KRAMERS, *R.* 16, 116). — Flüssig. Kp_{18}: 142,5—143,5°. D^{15}: 0,912.

12. 3.7-Diäthyl-nonandion-(2.8), γ.η-Diacetyl-nonan $C_{13}H_{24}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$.

B. Bei allmählichem Zusatz von 4 Mol.-Gew. einer mäßig konz. alkoholischen Kaliumhydroxydlösung zu einer alkoholischen Lösung von α.ε-Diacetyl-α.ε-diäthyl-pimelinsäurediäthylester (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 57, 32); man erhält das Gemisch fortwährend im Kochen. — Flüssig. Kp: 207—208° bei

110 mm. Mischbar mit Alkohol usw. — Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Wird durch konz. Schwefelsäure nicht verändert.

Dioxim $C_{13}H_{26}O_2N_2 = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. Mikroskopische Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 110—111° (K., P., *Soc.* 87, 34). Leicht löslich in Alkohol usw., sehr schwer in Ligroin.

13. Octadecandion-(2.3), Acetylpalmityl $C_{18}H_{34}O_2 = CH_3\cdot CO\cdot CO\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH_3$.

Monoxim, Octadecanon-(2)-oxim-(3), Isonitroso-äthylpentadecylketon $C_{18}H_{35}O_2N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von 20 g Salpetersäure auf 5 g Äthylpentadecylketon (Ponzio, de Gaspari, *G.* 29 I, 472). Beim allmählichen Zufügen von 2,5 g Isoamylnitrit zu einer Lösung von 5 g Äthylpentadecylketon in ca. 50 ccm Äther bei Gegenwart von 1 ccm rauchender Salzsäure (P., G.). — Nadeln (aus Petroläther). F: 79—80°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzin; in Alkalien nur in der Wärme löslich. — Liefert mit N_2O_4 Dinitroäthan.

Dioxim, Octadecan-dioxim-(2.3), Acetylpalmityldioxim $C_{18}H_{36}O_2N_2 = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Isonitroso-äthylpentadecylketon (s. o.) durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Hydroxylamin-Hydrochlorid bei Gegenwart von NaOH (P., de G., *G.* 29 I, 472). — Nadeln (aus Alkohol). F: 147—148°. Löslich in Äther, unlöslich in Petroläther.

14. Eikosandion-(2.3), Acetylstearyl $C_{20}H_{38}O_2 = CH_3\cdot CO\cdot CO\cdot[CH_2]_{16}\cdot CH_3$.

Monoxim, Eikosanon-(3)-oxim-(2), Isonitroso-äthylheptadecylketon $C_{20}H_{39}O_2N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot[CH_2]_{16}\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Salpetersäure oder durch Einw. von HCl und Isoamylnitrit auf Äthylheptadecylketon (P., de G., *G.* 29 I, 474). — Nadeln (aus Petroläther). F: 80—81°. Ziemlich löslich in Alkohol, Äther und Benzin. — Gibt mit N_2O_4 Dinitroäthan.

Dioxim, Eikosan-dioxim-(2.3), Acetylstearyldioxim $C_{20}H_{40}O_2N_2 = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot[CH_2]_{16}\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Isonitroso-äthylheptadecylketon (s. o.) durch Behandlung mit Hydroxylamin-Hydrochlorid (P., de G., *G.* 29 I, 475). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120—121°. Löslich in organischen Solvenzien, außer in Petroläther.

2. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_2$.

1. Dioxo-äthylen $C_2O_2 = OC:CO$.

Tetrakis-[äthylthio]-äthylen $C_{10}H_{20}S_4 = (C_2H_5\cdot S)_2C:C(S\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Natriumäthylat, Äthylmercaptan und Perchloräthylen C_2Cl_4 im Rohr auf 100° (Claesson, *J. pr.* [2] 15, 213). — Rhomboeder (aus Äther). F: 54°. Schwach riechend.

2. Butendial $C_4H_4O_2 = OHC\cdot CH:CH\cdot CHO$. *B.* In Form einer wäßrigen Lösung durch Erhitzen des Monoacetins der Halbenolform des Nitrosuccindialdehyds mit Wasser auf 80°: $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH:CH\cdot CH(NO_2)\cdot CHO + H_2O = CH_3\cdot COOH + HNO_2 + OHC\cdot CH:CH\cdot CHO$ (Marquis, *C. r.* 134, 906; *A. ch.* [8] 4, 236). — Ist als Bisphenylhydrazon und als Dioxim isoliert.

Dioxim $C_4H_6O_2N_2 = HO\cdot N:C\cdot CH:CH\cdot C:N\cdot OH$. *B.* Durch 1-stündiges Kochen einer methylalkoh. Lösung der Verbindung $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH:CH\cdot CH(NO_2)\cdot CHO$ mit überschüssigem Hydroxylamin (M., *C. r.* 134, 907; *A. ch.* [8] 4, 239). Man dampft die Lösung im Vakuum bei 30—35° ein, wäscht den sirupösen Rückstand mit wenig absol. Äther und dann mit wenig kaltem Wasser und krystallisiert das ungelöst bleibende Dioxim aus Aceton um. Man erhält es so als weißes Krystallpulver, das eine polymere Form des in der Lösung befindlichen zu sein scheint, da die Lösung trotz seiner Schwerlöslichkeit zur Krystallisation stark eingeengt werden muß. Zersetzt sich bei 220°, ohne zu schmelzen. Sehr wenig löslich in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Pyridin.

Brom-butendial $C_4H_3O_2Br = OHC\cdot CBr:CH\cdot CHO$. *B.* Bei der Destillation des Dibromsuccindialdehyds unter 15 mm Druck (Harries, Krützfeld, *B.* 39, 3676). — Stechend riechendes, zähflüssiges Öl. Kp_{15}: ca. 130°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther; schwer in Wasser. — Färbt sich beim Aufbewahren schnell braun. Reduziert Fehlingsche Lösung. Entfärbt Brom in Eisessig.

Tetramethylacetal $C_8H_{15}O_4Br = (CH_3\cdot O)_2CH\cdot CBr:CH\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. Acetalartig riechendes, schweres Öl. Kp_{15}: 110—120°. Reduziert nicht FEHLINGsche Lösung (H., K., *B.* **39**, 3677).

Dibrom-butendial (?) $C_4H_2O_2Br_2$ = OHC·CBr:CBr·CHO (?). Über eine Verbindung $C_4H_2O_2Br_2$, der vielleicht die obige Konstitution zukommt, s. bei Bromisobrenzschleimsäure, Syst. No. 2476.

3. Dioxo-Verbindungen $C_5H_6O_2$.

1. ***Penten-(1)-dion-(3.4)*** $C_5H_6O_2 = CH_3\cdot CO\cdot CO\cdot CH:CH_2$.

1.5.5-Trichlor-penten-(1)-dion-(3.4) $C_5H_3O_2Cl_3 = CHCl_2\cdot CO\cdot CO\cdot CH:CHCl$. *B.* Man destilliert die Verbindung $CHCl_2\cdot CO\cdot CCl_2\cdot CH:CCl\cdot CO_2H$ mit Wasserdampf (ZINCKE, *B.* **23**, 3781). Man destilliert Pentachlorresorcin $OC<\begin{matrix}CCl_2-CO\\CCl=CH\end{matrix}>CCl_2$ in Essigsäure mit Wasserdampf (Z.). — Breite gelbe Nadeln oder Blätter (aus Ligroin). F: 94°. Kp: 90—92° bei 25 mm. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Riecht stark nach Chinon. Leicht löslich in Alkohol, Äther usw. — Mit Natronlauge entsteht Monochloracetylen. Gibt mit PCl_5 eine gelbe ölige Verbindung $C_5H_3Cl_5$. o-Toluylendiamin erzeugt ein Chinoxalin $C_{12}H_9Cl_3N_2$.

Monoxim $C_5H_4O_2NCl_3 = CHCl_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot CH:CHCl$. Prismen (aus Benzol). F: 110° (ZINCKE, *B.* **23**, 3782). Leicht löslich in Alkohol und Äther.

2. ***Pentendial, Glutacondialdehyd*** $C_5H_6O_2 = OHC\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CHO$.

Chlorpentendial, Chlorglutacondialdehyd $C_5H_5O_2Cl$ = OHC·CCl:CH·CH₂·CHO oder OHC·CH:CH·CHCl·CHO (bezw. desmotrope Form). Zur Konstitution vgl.: DIECKMANN, *B.* **35**, 3202, 3205; ZINCKE, *A.* **339**, 195. — *B.* Beim Übergießen des Natriumsalzes der 3-Chlor-cyclopentandion-(2.4)-carbonsäure-(1) (s. Syst. No. 1309) mit verd. Chlorwasserstoffsäure (HANTZSCH, *B.* **20**, 2787). Das Natriumsalz $NaC_5H_4O_2Cl$ scheidet sich aus bei anhaltendem Erwärmen von 2.4-Dichlor-cyclopentanol-(1)-on-(3)-carbonsäure-(1) (s. Syst. No. 1397) mit konz. Natronlauge auf 100° (H.). — Mikroskopische Nadeln (aus Äther). Sehr unbeständig. Schmilzt bei 96—97° unter totaler Zerstörung. Etwas löslich in Wasser, mäßig in Äther, sehr leicht in Alkohol. Liefert beim Erhitzen mit Ammoniak β-Chlorpyridin (H., *B.* **22**, 2834). H_2S erzeugt in der Wärme α-Thiophenaldehyd (H., *B.* **22**, 2838). Das Natriumsalz gibt mit Anilin in verdünnter essigsaurer Lösung die Verbindung $C_6H_5\cdot N:CH\cdot CCl:CH\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CHCl\cdot CH:N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1604) und mit einer konz. Lösung von salzsaurem N-Methylanilin die Verbindung $OHC\cdot CCl:CH\cdot CH:CH\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$ bezw. $OHC\cdot CH:CH\cdot CCl:CH\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$ (INCE, *B.* **23**, 1479; D., *B.* **35**, 3205; Z., *A.* **339**, 196). Reaktion mit 3.4-Toluylendiamin: H., *B.* **22**, 1262. — $NaC_5H_4O_2Cl + 3H_2O$. Gelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Natronlauge (H., *B.* **20**, 2788).

4. Dioxo-Verbindungen $C_6H_8O_2$.

1. ***Hexen-(1)-dion-(4.5), Methylallyldiketon*** $C_6H_8O_2 = CH_3\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Kochen des entsprechenden Monoxims (s. u.) mit verd. Schwefelsäure (OTTE, v. PECHMANN, *B.* **22**, 2124). — Flüssig. Nicht unzersetzt flüchtig.

Monoxim, Hexen-(1)-on-(4)-oxim-(5), Isonitroso-äthylallylketon $C_6H_9O_2N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Allylacetessigsäureäthylester durch Verseifung und nachfolgende Nitrosierung (O., v. P., *B.* **22**, 2124). — Blättchen (aus Ligroin). F: 46°. Leicht löslich.

Dioxim $C_6H_{10}O_2N_2 = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus dem Monoxim (s. o.) mit salzsaurem Hydroxylamin in der Wärme (O., v. P., *B.* **22**, 2125). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 153°.

2. ***2-Methyl-penten-(2)-on-(4)-al-(5)*** $C_6H_8O_2 = (CH_3)_2C:CH\cdot CO\cdot CHO$.

Monoxim, Isonitrosomesityloxyd $C_6H_9O_2N = (CH_3)_2C:CH\cdot CO\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus Mesityloxyd mit Isoamylnitrit und alkoholischem Natriumäthylat (CLAISEN, MANASSE, *B.* **22**, 529). — Prismen (aus Benzol). F: 102°.

5. 3-Äthylon-penten-(2)-on-(4), β.δ-Dioxo-γ-äthyliden-pentan, Äthylidenacetylaceton

$C_7H_{10}O_2 = CH_3\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus gleichmolekularen Mengen Acetaldehyd und Acetylaceton in viel Chloroform durch HCl (KNOEVENAGEL, RUSCHHAUPT, *B.* **31**, 1028). — Flüssigkeit von stechendem Geruch. Kp_{10}: 87°; Kp_{12}: 92°; Kp_{18}: 97°.

6. Dioxo-Verbindungen $C_8H_{12}O_2$.

1. ***Octen-(1)-dion-(5.7)*** $C_8H_{12}O_2 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Natrium auf ein Gemenge von Essigsäureäthylester und Allylaceton (Léser, *Bl.* [3] 27, 65). — Knoblauchartig riechende Flüssigkeit. Kp_{16}: 87—89°. D^{15}: 0,9639. n_D: 1,47912.

2. ***2-Methyl-hepten-(2)-dion-(4.6), Acetylmesityloxyd*** $C_8H_{12}O_2 = (CH_3)_2C: CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben Acetylaceton bei der Einw. von Natrium auf eine Lösung von Aceton in Äthylacetat (Claisen, Ehrhardt, *B.* 22, 1013). Entsteht auch durch Eintragen von Natrium in ein Gemisch aus Mesityloxyd und Essigester (Cl., Ehrh.). — Öl. Kp: 204—206°. Löslich in Alkalien. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ intensiv rot gefärbt. — $Cu(C_8H_{11}O_2)_2$. Olivgrüner krystallinischer Niederschlag. F: 123°. Leicht löslich in heißem Alkohol, in Äther, Ligroin und Benzol.

3. ***3-Äthylon-hexen-(5)-on-(2), β.δ-Dioxo-γ-allyl-pentan, Allyl-diacetylmethan, Allyl-acetylaceton*** $C_8H_{12}O_2 = (CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. Kp_{18}: 92°. D^4: 0,9851; D^{15}: 0,9763; D^{35}: 0,9643; D^{65}: 0,9499; D^{100}: 0,9361. $n_\alpha^{12,5}$: 1,46591; $n_D^{12,5}$: 1,46986; $n_\beta^{12,5}$: 1,48046; $n_\gamma^{12,5}$: 1,49009 (Perkin, *Soc.* 65, 825). Magnetisches Drehungsvermögen: P.

7. Dioxo-Verbindungen $C_9H_{14}O_2$.

1. ***2-Methyl-octen-(2)-on-(6)-al-(8)*** $C_9H_{14}O_2 = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHO$ bezw. ***2-Methyl-octadien-(2.7)-ol-(8)-on-(6)*** $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH: CH(OH)$. *B.* Beim Erhitzen der Säure $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ auf 90° bis 100° (Léser, *C. r.* 128, 109). — *Darst.* Durch Kondensation von Methylheptenon und Äthylformiat in Gegenwart von Natriumäthylat (L., *C. r.* 128, 110; *Bl.* [3] 21, 969). — Farblose, angenehm wie Citronellal riechende Prismen. F: 73° (L., *C. r.* 128, 110). Kp_{20}: 108—110°; Kp: 205—210° (L., *C. r.* 128, 371). — Durch Einw. von 80%iger Schwefelsäure entsteht das Oxyd $(CH_3)_2\overline{C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot O}$ (s. Syst. No. 2460) (L., *Bl.* [3] 21, 970). Das Acetat siedet unter 13 mm bei 138° (L., *Bl.* [3] 21, 970). Bei Einw. von Hydroxylamin entsteht ein Isoxazol, bei Einw. von Anilin ein Anilid (Kp_{20}: 210—212°) (L., *C. r.* 128, 371). — $Cu(C_9H_{13}O_2)_2$ (L., *C. r.* 128, 110).

2. ***3-Methyl-octen-(7)-dion-(2.4)*** $C_9H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH: CH_2$. *B.* Durch Methylierung von Octen-(1)-dion-(5.7) (Léser, *Bl.* [3] 27, 65). — Kp_{20}: 97—99°. D^{15}: 0,9663. n_D: 1.46633.

8. Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_{16}O_2$.

1. ***2-Methyl-nonen-(2)-dion-(6.8), Acetylmethylheptenon*** $C_{10}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Ein Gemenge von 500 g Essigester und 250 g natürlichem Methylheptenon wird mit 46 g Natrium versetzt, das Kondensationsprodukt in die Kupferverbindung übergeführt und dann aus derselben mit H_2SO_4 regeneriert (Barbier, Léser, *Bl.* [3] 17, 748). — Farblose, stark aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp_{15}: 114° bis 115°; Kp: 233—234°; D^0: 0,954 (B., L.); D^{15}: 0,9448; n_D: 1,4849 (L., *Bl.* [3] 27, 66). — Durch Einw. von Schwefelsäure entstehen gem.-1.1-Dimethyl-2-acetyl-cyclohexanon-(3), ein Oxydiketon $C_{10}H_{18}O_3$ und ein Oxyd $C_{10}H_{14}O$ (s. u.) (L., *Bl.* [3] 21, 546; 27, 66). Liefert mit Semicarbazid ein Anhydro-Semicarbazon $C_{11}H_{17}ON_3$ (L., *Bl.* [3] 21, 548). — Kupferverbindung. Hellblaues Pulver. F: 132—133° (B., L.).

Verbindung $C_{10}H_{14}O$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Schwefelsäure auf Acetylmethylheptenon (L., *Bl.* [3] 27, 66). — Kp: 237—238°.

Dioxim des 2-Methylnonen-(2)-dions-(6.8) $C_{10}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. Weiße Krystalle (aus Benzol). F: 109—110° (B., L., *Bl.* [3] 17, 749).

2. ***2-Methyl-5-äthylon-hepten-(3)-on-(6)*** $C_{10}H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH:CH \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei 5—6-stündigem Erwärmen auf 100° von 66 g Isovaleraldehyd mit 75 g Acetylaceton, 150 g Eisessig, 150 g wasserfreiem Natriumacetat und 150 g Essigsäureanhydrid (Tiemann, Krüger, *B.* 28, 2121). — Flüssig. Kp: 218—220°; Kp_{12}: 100—102°. — Zerfällt bei der Destillation des Calciumsalzes mit Wasserdämpfen in Essigsäure und 2-Methylhepten-(3)-on-(6). — $Cu(C_{10}H_{15}O_2)_2$. Krystalle (aus warmem Alkohol).

9. **2.7-Dimethyl-nonen-(2)-dion-(6.8)** $C_{11}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Methylierung von 2-Methylnonen-(2)-dion-(6.8) (Léser, *Bl.* [3] 27, 66). — Flüssig. Kp_{10}: 127—128°. D^{15}: 0,9492. n_D: 1,47195.

3. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2$.

1. **Dioxo-allen, Dicarbonyl-methan, Kohlensuboxyd** $C_3O_2 = OC:C:CO$. Zur Konstitution vgl.: Diels, Wolf, *B.* 39, 689; D., Meyerheim, *B.* 40, 357; Michael, *B.* 39, 1915; *B.* 41, 925; D., Blumberg, *B.* 41, 82, 1233; Staudinger, Klever, *B.* 41, 907; St., Bereza, *B.* 41, 4462. — *B.* Beim Erhitzen von Malonsäure mit P_2O_5 auf 140—150° unter 0,1 bis 0,2 mm Druck (D., M., *B.* 40, 359; D., B., *B.* 41, 85; D., Lalin, *B.* 41, 3430). Aus Malonsäurediäthylester und P_2O_5 bei 300° (D., W., *B.* 39, 692). Bei der Einw. von Zink auf Dibrommalonsäuredichlorid in absol. Äther oder Essigester (St., B., *B.* 41, 4465). Aus Dibrommalonsäuredibromid in absol. Äther durch Zink (St., Kl., *B.* 41, 907). — Kohlensuboxyd ist bei gewöhnlicher Temp. ein Gas. Beim Abkühlen durch flüssige Luft erstarrt es zu strahligen Krystallen, die bei etwa 107—108° schmelzen (D., M., *B.* 40, 360). Das verflüssigte Kohlensuboxyd besitzt einen heftigen, an Acrolein und Senföl erinnernden Geruch, siedet bei +7° unter 761 mm Druck unter Entwicklung von Dämpfen, die Augen, Nase und Atmungsorgane heftig angreifen und mit stark rußender, intensiv blau gefärbter Flamme brennen (D., W., *B.* 39, 695). D^0: 1,1137; $D^{-4,5}$: 1,116; D^{-12}: 1,135; n_α^0: 1,45000; n_D^0: 1,45384; n_γ^0: 1,47354; $n_D^{-1,3}$: 1,45962; n_D^{-12}: 1,46757 (D., B., *B.* 41, 86). — Polymerisiert sich beim Stehen bei ca. 15—17° zu der Verbindung $(C_3O_2)_x$, wenn jede Temperaturerhöhung vermieden wird (D., M.). Bei spontaner Polymerisation tritt Temperaturerhöhung ein, und erfolgt die Bildung einer schwarzen, kohleartigen Masse neben CO und CO_2 (D., M). Zerfällt beim Durchleiten durch erhitzte Glasröhren unter Bildung eines Spiegels (D., M.). Reagiert mit Wasser in der Kälte unter Bildung von Malonsäure (D., W.). Gibt mit Brom Dibrommalonsäuredibromid (St., K.). Mit trocknem Chlorwasserstoff entsteht Malonylchlorid (D., W.). Liefert mit NH_3 Malonsäurediamid (D., W.). Gibt mit Ameisensäure Ameisensäure-malonsäureanhydrid $CH_2(CO\cdot O\cdot CHO)_2$ (D., L., *B.* 41, 3430; St., B., *B.* 41, 4462). Verhalten gegen Essigsäure: D., L., *B.* 41, 3433. — Kohlensuboxyd ist giftig (St., K.).

Verbindung $[C_3O_2]_x$. *B.* Beim Stehen von Kohlensuboxyd bei ca. 15—17° (Diels, Meyerheim, *B.* 40, 361). — Schwarzrot. Amorph. Sehr hygroskopisch. — Löst sich in warmem Wasser unter Kohlensäureentwicklung mit eosinroter Farbe. Gibt beim Erhitzen unter vermindertem Druck Kohlensäure, Kohlensuboxyd, Kohlenoxyd und einen Rückstand, der aus einem sehr sauerstoffarmen Kohlenstoffoxyd zu bestehen scheint.

2. **Butindial** $C_4H_2O_2 = OHC\cdot C:C\cdot CHO$.

Bis-diäthylacetal, *α.α.δ.δ*-Tetraäthoxybutin $C_{12}H_{22}O_4 = (H_5C_2\cdot O)_2CH\cdot C:C\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Acetylendimagnesiumhalogenid und Orthoameisensäureester (Moureu, *A. ch.* [8] 7, 550). — Schmilzt gegen 20°. Kp_{12}: 127—127,5°. D_4^{20}: 0,9529. n_α^{20}: 1,4289; n_D^{20}: 1,43276; n_γ^{20}: 1,4432 (M., *A. ch.* [8] 7, 552). Molekular-Refraktion und Dispersion: M., *C. r.* 141, 894; *Bl.* [3] 35, 38; *A. ch.* [8] 7, 552.

3. **2.6.7.11-Tetramethyl-6.7-diäthylal-dodekadien-(2.10)** (?) $C_{20}H_{34}O_2 = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot CHO)\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot CHO)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2$ (?). Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt. — *B.* Bei der Reduktion von Citral mittels Wasserstoffs unter einen Überdruck von einer Atmosphäre in Gegenwart von kolloidalem Palladium in schwach salzsaurer Lösung, neben Citronellal und Citronellol (Skita, *B.* 42, 1634). — Krystalle (aus Alkohol). F: 57°. Kp_{15}: 139—140°.

4. Dioxo-Verbindung $C_nH_{2n-8}O_2$.

Citryliden-acetylaceton, Acetylpseudojonon $C_{15}H_{22}O_2 = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)_2$ oder $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kondensation von Citral mit Acetylaceton (Haarmann & Reimer, D. R. P. 126960; *C.* 1902 I, 77). — Beim Erhitzen (z. B. beim Destillieren im Vakuum) entsteht eine isomere Verbindung vom Schmelzpunkt 121—122°. Bei der Einw. von Schwefelsäure entsteht Acetyljonon

C. Trioxo-Verbindungen.

Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_3$.

1. Propanondial, Trioxo-propan, Mesoxaldialdehyd $C_3H_2O_3$ = OHC·CO·CHO.

B. Durch Zers. von Phorondiozonid mit Eiswasser, neben Acetonsuperoxyd (Harries, Türk, *B.* 38, 1634). — Die vom Acetonsuperoxyd abfiltrierte Lösung enthält die monomere Form des Aldehyds, die als solche bisher nicht isoliert ist; sie ist mit Wasserdampf flüchtig; ihre wäßr. Lösung reduziert Fehlingsche Lösung und gibt mit Phenylhydrazin das Trisphenylhydrazon des Mesoxaldialdehyds. Dampft man die wäßr. Lösung des Aldehyds bei 27° unter 10 mm Druck ein, so hinterbleibt ein Hydrat $C_3H_4O_4$ = $C_3H_2O_3$ + H_2O als dicker, im Vakuum über Schwefelsäure glasig erstarrender Sirup. Aus dem Hydrat erhält man bei längerem Erhitzen im Vakuum auf 65° den polymeren Mesoxaldialdehyd $(C_3H_2O_3)_x$ als spröde, hellgelbe, sehr hygroskopische Masse, die sich beim Erhitzen zersetzt und von Wasser unter Bildung der monomeren Form gelöst wird.

Propanon-(2)-dioxim-(1.3), Diisonitrosoaceton $C_3H_4O_3N_2$ = HO·N:CH·CO·CH:N·OH. *B.* Man versetzt 50 g rohe, schwefelsäurehaltige Acetondicarbonsäure mit 100 g Wasser und gibt unter Eiskühlung eine konz. Lösung von 40 g $NaNO_2$ in Wasser hinzu (v. Pechmann, Wehsarg, *B.* 19, 2465); man säuert allmählich mit verd. Salpetersäure an, kühlt ab, saugt rasch ab und wäscht mit kaltem Wasser. — Glänzende Prismen (aus Methylalkohol). Zersetzt sich bei 143—144°. Schwer löslich in Wasser, Chloroform, Benzol und Ligroin, leicht in Alkohol und Äther (v. P., W., *B.* 19, 2466). Gibt mit Alkalien Salze (v. P., W., *B.* 19, 2466). — Zerfällt beim Eindampfen seiner wäßr. Lösung unter Bildung von Wasser, Kohlensäure, Blausäure (v. P., W., *B.* 19, 2466) und Ammoniumoxalat (v. P., W., *B.* 21, 2990). Bei der Zers. durch Säuren erfolgt teilweise Spaltung unter Bildung von Blausäure und Kohlensäure, teilweise unter Bildung von Hydroxylamin (v. P., W., *B.* 19, 2466). Gibt beim Kochen mit Eisessig Blausäure und Oxamidsäure (v. P., W., *B.* 21, 2990). Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht Diaminoaceton (Kalischer, *B.* 28, 1520). Bei der Einw. von Hydroxylamin entsteht Propan-trioxim (v. P., W., *B.* 21, 2991). Einw. von salpetriger Säure: vgl. Henle, Schupp, *B.* 38, 1372. Liefert mit 1 Mol. Phenylhydrazin die Verbindung HO·N:CH·C(:N·NH·C_6H_5)·CH:N·OH und mit 3 Mol. Phenylhydrazin die Verbindung

C_6H_5·N·N:CH
CH═C·N:N·C_6H_5

(v. P., W., *B.* 21, 2993; de Neufville, v. P., *B.* 23, 3385). — Gibt mit $FeCl_3$ eine rotbraune Färbung (v. P., W., *B.* 19, 2467). Zeigt nicht die Liebermannsche Nitrosoreaktion (v. P., W., *B.* 19, 2466).

Propan-trioxim, Triisonitrosopropan $C_3H_5O_3N_3$ = HO·N:CH·C(:N·OH)·CH:N·OH. *B.* Aus Diisonitrosoaceton in Wasser mittels salzsauren Hydroxylamins und Natriumacetats bei 50—60° (v. Pechmann, Wehsarg, *B.* 21, 2991). — Krusten oder Krystallpulver (aus Wasser). Schmilzt bei 171° unter Aufschäumen. Langsam aber reichlich löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, wenig in Äther. — Die verd. wäßr. Lösung wird durch $FeSO_4$ weinrot gefärbt.

2. Trioxo-Verbindungen $C_5H_6O_3$.

1. ***Pentanon-(3)-dial-(1.5), α.γ.ε-Trioxo-pentan, Diformyl-aceton*** $C_5H_6O_3$ = OHC·CH_2·CO·CH_2·CHO bezw. ***Bis-oxymethylen-aceton*** HO·CH:CH·CO·CH:CH·OH. *B.* Aus seinem Tris-diäthylacetal (s. u.) mittels 1%iger Salzsäure (Willstätter, Pummerer, *B.* 38, 1470). — Ist in freiem Zustand nicht isoliert worden. — Kupfersalz $CuC_5H_4O_3$. Metallglänzende, olivgrüne Prismen. Sehr wenig löslich in Wasser, verd. Essigsäure, Aceton, Chloroform und Essigester. Löst sich in Eisessig ohne Färbung.

Äther der Enol-Form s. S. 854.

Trisdiäthylacetal $C_{17}H_{36}O_6$ = $(C_2H_5·O)_2$CH·CH_2·C$(O·C_2H_5)_2$·CH_2·CH$(O·C_2H_5)_2$. *B.* Aus Pyron und Orthoameisensäureäthylester (W., P., *B.* 38, 1469). — Farblose, schwach riechende Flüssigkeit. Kp: 279—282° (korr.); Kp_{714}: 267—270°; Kp_{14}: 149—153°. D_4^0: 0,982. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, mischbar mit organischen Lösungsmitteln. Ist mit Wasserdampf flüchtig.

2. ***Pentantrion, β.γ.δ-Trioxo-pentan, Triketopentan*** $C_5H_6O_3$ = CH_3·CO·CO·CO·CH_3. *B.* Bei der Einw. von verd. Schwefelsäure auf das aus Nitrosodimethylanilin und Acetylaceton entstehende Kondensationsprodukt $(CH_3)_2$N·C_6H_4·N:C$(CO·CH_3)_2$ (Sachs, Barschall, *B.* 34, 3052; Sachs, Röhmer, *B.* 35, 3310). — Orangerotes Öl, das einen bren-

nenden, bitteren Geschmack besitzt und die Haut braun färbt (S., B.; S., R.). Behält auch bei der Temperatur der flüssigen Luft seine rotgelbe Farbe (S., *C.* **1904** II, 8). Kp_{30}: 65—70° (S., B.). — Vereinigt sich mit Wasser (schon durch Anziehung an der Luft) zu dem farblosen Hydrat (s. u.). Besitzt stark reduzierende Wirkung; reduziert sogar Kupfersulfat in der Siedehitze zu Metall (S., B.). Wird von Alkalien, sowie von Calciumhydroxyd und Calciumcarbonat unter Bildung von Essigsäure und Formaldehyd zersetzt (S., Wolff, *B.* **36**, 3221). Entfärbt sich beim Liegen an der Luft unter Bildung seines Hydrates (s. u.) (S., B.). Gibt bei der Einw. von Piperidin unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung die Verbindung $C_{10}H_{10}O_5$ (s. u.) (S., W., *B.* **36**, 3230). Durch Einw. von Hydrazinhydrat entsteht 4-Oxy-3.5-dimethylpyrazol (S., Röhmer, *B.* **35**, 3313). Gibt beim Erhitzen mit Acetylaceton auf 100° die Verbindung $(CH_3\cdot CO)_2C(OH)\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$ (S., W., *B.* **36**, 3227). Mit Anilin entsteht in essigsaurer Lösung ein Dianil $C_5H_6O(:N\cdot C_6H_5)_2$ (S., B.). Liefert mit o-Phenylendiamin das Methyl-aceto-chinoxalin $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N{=}C\cdot CO\cdot CH_3 \\ N{=}C\cdot CH_3 \end{matrix}\right.$ (S., B.). Liefert mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung ein Bisphenylhydrazon (S., B.). Reagiert mit Methylmagnesiumbromid unter Bildung von Dioxytetramethylaceton $(CH_3)_2C(OH)\cdot CO\cdot C(OH)(CH_3)_2$ (Lemaire, *C.* **1909** I, 1982; *R.* **29**, 31). — Die Lösung in thiophenhaltigem Benzol gibt mit konz. Schwefelsäure einen rosagefärbten Ring an der Schichtgrenze; beim Schütteln färbt sich die Säure gelblichrosa, später braun (S., R.).

Hydrat des Pentantrions $C_5H_8O_4 = CH_3\cdot CO\cdot C(OH)_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Entsteht aus Pentantrion durch Anziehung von Wasser an der Luft (Sachs, Barschall, *B.* **34**, 3052). — Farblose rhombenförmige Krystalle. Erweicht gegen 30°, ist aber erst bei 52° ganz geschmolzen. Leicht löslich in Wasser und organischen Mitteln, außer Benzol und Petroläther. — Liefert bei der Destillation im Vakuum Pentantrion (S., B.). Reduktionskraft in bezug auf Kupferacetat: S., Röhmer, *B.* **35**, 3311.

Salze des Pentantrions. $Ba_2C_{15}H_{20}O_{12}$. *B.* Durch Behandeln von Triketopentan mit aufgeschlämmtem Bariumcarbonat in der Wärme (Sachs, Wolff, *B.* **36**, 3225). Gelbes amorphes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser, weniger in verd. Alkohol, unlöslich in absolutem Alkohol und Äther. — $PbC_5H_6O_4 + H_2O$. Weiße Flocken. Verliert sein Wasser bei 100° unter Gelbfärbung. Schwer löslich in Wasser (S., W.).

Verbindung $C_{10}H_{10}O_5$. (Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch bestimmt.) *B.* Durch Einw. von Piperidin auf Pentantrion in der Kälte (Sachs, Wolff, *B.* **36**, 3230). Entsteht auch als Nebenprodukt bei der Darst. von Pentantrion (S., W.). — Krystalle (aus Benzol). F: 119°; Kp_{20}: 168°. Schwer löslich in Wasser und Petroläther, sonst leicht löslich. Löslich in wäßr. Ammoniak mit gelber Farbe. Besitzt keine reduzierenden Eigenschaften.

Semicarbazon $C_{11}H_{13}O_5N_3 = C_{10}H_{10}O_4{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man behandelt die Verbindung $C_{10}H_{10}O_5$ (s. o.) mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat (S., W., *B.* **36**, 3231). — Blättchen (aus Eisessig). F: 256° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig, sehr wenig in Wasser, Alkohol und Petroläther. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe.

Phenylhydrazon $C_{16}H_{16}O_4N_2 = C_{10}H_{10}O_4{:}N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen der Verbindung $C_{10}H_{10}O_5$ (s. o.) mit Phenylhydrazin in Eisessiglösung (S., W., *B.* **36**, 3231). — Hellgelbe Blättchen. F: 249°. Leicht löslich in Eisessig, Aceton, Benzol, unlöslich in Petroläther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

Pentandion-(2.4)-oxim-(3), Isonitroso-acetylaceton $C_5H_7O_3N = CH_3\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetylaceton in 12%iger Kalilauge mit KNO_2 und verdünnter Schwefelsäure (Zanetti, *G.* **23** II, 303). — *Darst.* Man läßt zu einer Suspension von 50 g Acetylaceton in 500 ccm 7%iger Schwefelsäure unter Umschütteln eine Lösung von 35 g $NaNO_2$ in 150 g Wasser fließen und schüttelt das Reaktionsprodukt mit Äther aus (Wolff, *A.* **325**, 139). — Flache Nadeln oder perlmutterglänzende Schuppen (aus Essigäther und Ligroin). F: 75°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Essigäther, unlöslich in Ligroin (Z.). Absorptionsspektrum: Baly, Marsden, Stewart, *Soc.* **89**, 970. — Durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht Dimethyl-diacetopyrazin (W., *A.* **325**, 195). Durch freies oder salzsaures Hydroxylamin entsteht Methylacetylglyoxim (s. S. 808) (W., *A.* **325**, 194). Durch Einw. von Hydrazin entsteht 4-Nitroso-3.5-dimethyl-pyrazol (W., *A.* **325**, 193). Gibt mit Semicarbazid neben dem Mono-semicarbazon des Isonitrosoacetylacetons das 1-Carbaminyl-4-nitroso-3.5-dimethyl-pyrazol $\begin{matrix} CH_3\cdot C \text{———} C\cdot NO \\ N\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$ (Sachs, Alsleben, *B.* **40**, 665). Beim Behandeln eines Gemisches aus Isonitrosoacetylaceton und Acetessigester mit Zinkstaub entsteht der Ester der 2.4-Dimethyl-5-acetyl-pyrrol-carbonsäure-(3) (Zanetti, Levi, *G.* **24** I, 546). Gibt mit salzsaurem Phenylhydrazin in Wasser das 1-Phenyl-4-nitroso-3.5-dimethyl-pyrazol (W., *A.* **325**, 192). — Eisenpulver erzeugt in wäßr. (nicht in alkoh.) Lösung eine intensiv blaue Färbung (S., A., *B.* **40**, 666 Anm. 1).

Pentanon-(4)-dioxim-(2.3), Methylacetylglyoxim $C_5H_8O_2N_2 = CH_3\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Isonitrosoacetylaceton und freiem oder salzsaurem Hydroxylamin in kalter wäßr., konz. Lösung (WOLFF, *A.* 325, 194). — Tafeln (aus Wasser). F: 128° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Äther und Chloroform; löslich in kalter konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

3. Trioxo-Verbindungen $C_6H_8O_3$.

1. ***Hexantrion-(2.3.4), β.γ.δ-Trioxo-hexan, β.γ.δ-Triketo-hexan*** $C_6H_8O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man gibt zu einer siedenden alkoh. Lösung von Hexandion-(2.4) mit p-Nitrosodimethylanilin Natronlauge (D: 1,36), nimmt mit Äther auf und zersetzt das Reaktionsprodukt in der äther. Lösung durch verd. Schwefelsäure (SACHS, ALSLEBEN, *B.* 40, 2728). — Rubinrotes Öl, das intensiv bitter schmeckt und die Haut braungelb färbt. Kp_{18}: 70°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol mit hellgelber Farbe. — Reduziert FEHLINGsche Lösung in der Kälte, Kupferacetat und Kupfersulfat bei gelindem Erwärmen. Gibt mit o-Phenylendiamin ein Chinoxalin $C_{12}H_{12}ON_2 = C_6H_4\langle{N=C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3 \atop N=C\cdot CH_3}$ oder $C_6H_4\langle{N=C\cdot CO\cdot CH_3 \atop N=C\cdot CH_2\cdot CH_3}$.

2. ***Hexantrion-(2.3.5), β.γ.ε-Trioxo-hexan*** $C_6H_8O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$.

Hexantrioxim-(2.3.5) $C_6H_{11}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Nitrosodimethylpyrrols $\begin{matrix} CH & — & C:N\cdot ONa \\ CH_3\cdot C & —N= & C\cdot CH_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 3181) in Alkohol mittels Hydroxylamin-Hydrochlorids (ANGELICO, CALVELLO, *G.* 34 I, 45). Beim Erhitzen einer wäßr., stark alkalischen Lösung des Natriumsalzes des Nitrosooxydimethylpyrrols $\begin{matrix} HC & — & C:N\cdot ONa \\ H_2C\cdot C & —NO= & C\cdot CH_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 3181) mit überschüssigem Hydroxylamin-Hydrochlorid (ANGELI, MARCHETTI, *R. A. L.* [5] 16 I, 274). — Weiße Krystalle (aus Alkohol). F: 159° (A., C.). — Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht β-Amino-α.α'-dimethylpyrrolidin (MORELLI, MARCHETTI, *R. A. L.* [5] 17 I, 253). Beim Eindampfen der alkoh. Lösung auf dem Wasserbade im Vakuum entsteht das Furazan $\begin{matrix} CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C & — & C\cdot CH_3 \\ & N-O-N & \end{matrix}$ (Syst. No. 4545) (M., M.). Beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure entsteht die Verbindung $\begin{matrix} CH_3\cdot C:CH\cdot C\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3 \\ O — N \end{matrix}$ (Syst. No. 4273) (A., C., *G.* 34 I, 47; ANGELI, MARCHETTI, *R. A. L.* [5] 16 I, 275).

3. ***3-Methylal-pentandion-(2.4), Formyl-diacetyl-methan, Formyl-acetylaceton*** $C_6H_8O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CHO)\cdot CO\cdot CH_3$, bezw. ***Oxymethylen-acetylaceton*** $CH_3\cdot CO\cdot C(:CH\cdot OH)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthoxymethylenacetylaceton (S. 854) mittels Wassers (CLAISEN, *A.* 297, 59). — Weiße Prismen und Nadeln. F: 47—48°. Siedet bei 198—200° unter geringer Zers.; Kp_{30}: 97—98°. Mäßig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem Wasser, leicht in wäßr. Alkalien. Starke einbasische Säure, schon in Alkaliacetaten leicht löslich. K: 0,0022. — Oxydiert sich an der Luft unter Bildung eines widerlich riechenden Öles. Längeres Erwärmen mit Wasser bewirkt Spaltung in Ameisensäure und Acetylaceton. Verhalten gegen Phenylhydrazin: CL., *A.* 295, 310. — Salze: $Cu(C_6H_7O_3)_2$. Kornblumenblaue Krystalle. Schmilzt bei 214° unter vorhergehender Bräunung. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Benzol. — $AgC_6H_7O_3$. Weißer krystallinischer Niederschlag. — $Ca(C_6H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Farblose Nadelbüschel (aus Wasser). — $Ba(C_6H_7O_3)_2$. Farblose Nadelbüschel (aus Wasser). — $Fe(C_6H_7O_3)_3$. Scharlachrote Kryställchen. F: 124°.

Monoimid, Iminomethyl-diacetylmethan, Iminomethyl-acetylaceton $C_6H_9O_2N = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH:NH)\cdot CO\cdot CH_3$, bezw. **Aminomethylen-acetylaceton** $CH_3\cdot CO\cdot C(:CH\cdot NH_2)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthoxymethylenacetylaceton (ätherische Lösung; Eiskühlung) mittels alkoholischen Ammoniaks (CLAISEN, *A.* 297, 65). — Glänzende Nadeln (aus heißem Wasser); Prismen und Täfelchen (aus siedendem Essigäther). F: 144°. Sehr wenig löslich in Äther. — Kupfersalz: Amethystfarbener krystallinischer Niederschlag. F: 218°. Kaum löslich in Wasser.

4. Trioxo-Verbindungen $C_7H_{10}O_3$.

1. ***Heptantrion-(2.4.6), Diacetylaceton*** $C_7H_{10}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2.6-Dimethylpyron $C_7H_8O_2$ (s. Syst. No. 2461) mit konz. Barytlösung

(FEIST, *A.* 257, 276). — *Darst.* Man kocht Dehydracetsäure mit Salzsäure, dampft die Lösung ein, kocht das zurückbleibende Dimethylpyronhydrochlorid $C_7H_8O_2$ + HCl mit konz. Barytlösung und zerlegt das erhaltene Bariumsalz des Diacetylacetons mit kalter, mäßig konz. Salzsäure (FEIST, BELART, *B.* 28, 1819). — Farblose Blätter. F: 49° (F., *A.* 257, 277). D_{15}^{15}: 1,0681; D_{25}^{25}: 1,0531; D_{50}^{50}: 1,0494 (PERKIN, *Soc.* 61, 858). Leicht löslich in Äther und in warmem Alkohol (F., *A.* 257, 277). n_α^{20}: 1,472819; n_D^{20}: 1,478704; n_β^{20}: 1,495610; $n_\alpha^{99,5}$: 1,449500; $n_D^{99,5}$: 1,454498; $n_\beta^{99,5}$: 1,468927 (P., *Soc.* 61, 859, 860). Absorptionsspektrum: BALY, COLLIE, WATSON, *Soc.* 95, 148. Magnetisches Drehungsvermögen: P., *Soc.* 61, 858. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ tief dunkelrot gefärbt. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Löst sich auch in Soda (F., *A.* 257, 277). — Zersetzt sich leicht unter Bildung von Dimethylpyron, so beim Aufbewahren, beim Erhitzen in Wasser (F., *A.* 257, 277), bei der Einw. von PCl_5 (F., *B.* 28, 1823), beim Abdampfen mit Salzsäure (COLLIE, *Soc.* 59, 620). Man bewahrt Diacetylaceton zweckmäßig in Form seines Bariumsalzes auf und stellt daraus, falls nicht das Salz selbst zur Anwendung gelangen kann, das freie Triketon dar (F., B., *B.* 28, 1819). Bei der Einw. von Barytwasser entstehen Orcin und eine Verbindung $C_{14}H_{16}O_4$ (S. 810), welche beim Erhitzen in eine Verbindung $C_{14}H_{14}O_3$ (S. 810) übergeht (COLLIE, MYERS, *Soc.* 63, 126; C., *Soc.* 63, 332). Beim Eindampfen mit Ammoniak entsteht α.α'-Dimethylpyridon (F., *A.* 257, 279). Über die Produkte der Einw. von CH_3I auf die Dinatriumverbindung des Diacetylacetons vgl. COLLIE, STEELE, *Soc.* 77, 961. Die Dinatriumverbindung gibt in absol. Alkohol mit Äthyljodid Dimethyldiäthylpyron, Dimethyläthylpyron und die Verbindung

H_2C—CO—C·C_2H_5
H_2C:C—O · C·CH_3

(BAIN, *Soc.* 89, 1224). Beim Kochen der Dinatriumverbindung mit ganz trocknem Äthyljodid entsteht die Verbindung CH_3·C(O·C_2H_5):CH·CO·CH:C(O·C_2H_5)·CH_3 (?) (BAIN, *Soc.* 89, 1233). Die wasserfreie Dinatriumverbindung gibt mit Äthylenbromid die Verbindung

CO
HC—CH_2·CH_2—C
H_2C:C— O—— C·CH_3

; analog verläuft die Reaktion mit Propylenbromid (BA., *Soc.* 91, 544). Beim Einleiten von HCN-Gas in die mit wenig NH_3 versetzte Lösung von Diacetylaceton in Essigester entsteht eine braune amorphe Substanz $C_{16}H_{22}O_9N_5$ (?) (FEIST, BELART, *B.* 28, 1822). Bei längerem Stehen mit Essigsäureanhydrid und Eisessig entsteht Dioxy-dimethyl-aceto-naphthalin (?) (s. S. 810) (F., B., *B.* 28, 1823; vgl. COLLIE, WILSMORE, *Soc.* 69, 294). Die Dinatriumverbindung reagiert mit Acetylchlorid unter Bildung von Dimethyldiacetylpyron, Diacetylorcin und einer Verbindung

CH_3·CO·C:C(OH)·C·CO·CH_3
CH_2:C— O—C·CH_3

(?) (s. Syst. No. 2531) (C., *Soc.* 85, 971). Beim Kochen von Diacetylaceton mit Acetessigester, Natriumäthylat und Benzol entstehen die Verbindung $C_{12}H_{14}O_3$ (s. bei Acetessigester, Syst. No. 280) und eine Verbindung $C_{14}H_{14}O_5$ (s. bei Acetessigester, Syst. No. 280) (F., B., *B.* 28, 1827). Gibt beim Erhitzen mit Benzoylchlorid und Natriumäthylat Dibenzoyldiacetylaceton (s. Syst. No. 733) (F., B., *B.* 28, 1824). Liefert mit essigsaurem Phenylhydrazin in essigsaurer oder alkoh. Lösung das Bisphenylhydrazon CH_3·C(:N·NH·C_6H_5)·CH_2·CO·CH_2·C(:N·NH·C_6H_5)·CH_3 (F., *A.* 257, 278). Liefert mit Benzoldiazoniumchloridlösung in sodaalkalischer Lösung die Verbindung [C_6H_5·NH·N:CH·CO·C(:N·NH·C_6H_5)]$_2$CO (s. Syst. No. 1978) (F., B., *B.* 28, 1826). Gibt mit N-Amino-triazol N=CH / N=CH >N·NH_2 in siedendem Alkohol die Verbindung N=CH / N=CH >N—N< C(CH_3)=CH / C(CH_3)=CH >CO (Syst. No. 3798) (BÜLOW, *B.* 42, 2493). — $Na_2C_7H_8O_3$ + $2H_2O$. *B.* Beim Kochen von Diacetylaceton in 95%igem Alkohol mit einer Lösung von Natriumäthylat in 95%igem Alkohol (BAIN, *Soc.* 91, 547). Unlöslich in Alkohol. Geht beim Trocknen auf dem Wasserbade im Vakuum in das Salz $Na_2C_7H_8O_3$ + H_2O über. — $Na_2C_7H_8O_3$ + H_2O. *B.* Aus Dimethylpyron in etwa 95%igem Alkohol mit Natriumäthylat in absol. Alkohol (COLLIE, *Soc.* 85, 976). Aus dem Salz $Na_2C_7H_8O_3$ + $2H_2O$ beim Trocknen im Vakuum auf dem Wasserbade (BAIN, *Soc.* 91, 547). — $Na_2C_7H_8O_3$. *B.* Aus Diacetylaceton und überschüssigem Natriumäthylat (C., STEELE, *Soc.* 77, 963; BAIN, *Soc.* 91, 547). Krystalle. Fast unlöslich in siedendem Alkohol. — $CuC_7H_8O_3$. Laubgrüne Krystalle. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform (F., *A.* 257, 278). — $BaC_7H_8O_3$ + $4H_2O$. Krystallpulver. Unlöslich in Wasser (F., *A.* 257, 276; F., B., *B.* 28, 1819).

Umwandlungsprodukte von ungewisser Konstitution:

Dimethyldiacetylaceton $C_9H_{14}O_3$ = CH_3·C(O·CH_3):CH·CO·CH:C(O·CH_3)·CH_3 (?). *B.* Man kocht die Dinatriumverbindung des Diacetylacetons in alkoholischer Suspension mit CH_3I; Ausbeute höchstens 50% der Theorie (COLLIE, STEELE, *Soc.* 77, 963). — Nadeln

(aus Wasser). F: 86—87°. Färbt sich mit $FeCl_3$ rot. — Beim Kochen mit Salzsäure entsteht Tetramethylpyron. Beim Kochen mit Natronlauge wird Methylalkohol, Natriumacetat, Methyläthylketon und Tetramethylpyron gebildet.

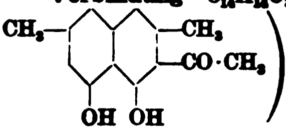
Verbindung $C_9H_{12}O_3$, vielleicht $(CH_3)_3C_6H(OH)_2$ oder $(CH_3)_2C_6H_2(O\cdot CH_3)(OH)$. *B.* Bei der Einw. von CH_3I auf die Dinatriumverbindung des Diacetylacetons, neben anderen Produkten (C., St., *Soc.* 77, 967). — Krystalle (aus Wasser). F: 150°. Sublimiert beim Erhitzen. Kp: ca. 290°. $FeCl_3$ erzeugt zuerst Grünfärbung, dann grauen Niederschlag. Färbt sich mit Ammoniakdämpfen rot. — Bei der Oxydation mit $FeCl_3$ entsteht ein chinonartiger Körper. Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht m- oder p-Xylol. — Das Acetylderivat schmilzt bei 73°.

Verbindung $C_9H_{12}O_3$, vielleicht $(CH_3)_3^{(1.2.4)}C_6H(OH)_2^{(3.5)}$ oder $(CH_3)_3^{(1.2.3)}C_6H(OH)_2^{(4.6)}$. *B.* Das aus der Dinatriumverbindung des Diacetylacetons und CH_3I entstehende Reaktionsprodukt wird mit Salzsäure gekocht (C., St., *Soc.* 77, 969). — Krystalle. F: 105—106°. Löst sich in konz. Schwefelsäure erst grün, dann gelb; auf Zusatz von Wasser entsteht ein Niederschlag, der sich in Natronlauge rot mit grüner Fluorescenz löst. $FeCl_3$ erzeugt einen grauen Niederschlag. In Natronlauge löst sich die Verbindung beim Erwärmen mit roter Farbe. — Das Acetylderivat schmilzt bei 70°.

Diäthyldiacetylaceton $C_{11}H_{18}O_3 = CH_3\cdot C(O\cdot C_2H_5):CH\cdot CO\cdot CH:C(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_3$ (?). *B.* Beim Kochen von Dinatriumdiacetylaceton mit Äthyljodid (Bain, *Soc.* 69, 1233). — Farblose Platten. Gibt mit $FeCl_3$ Purpurfärbung.

Verbindung $C_{14}H_{16}O_4$. *B.* Aus Diacetylaceton durch Einw. von Baryt (Collie, Myers, *Soc.* 63, 126; C., *Soc.* 63, 332; C., Wilsmore, *Soc.* 69, 293). — Citronengelbe Krystalle (aus Essigsäure). F: 137—138° (C., M., *Soc.* 63, 126), 108—109° (C., Wilsmore, *Soc.* 69, 293). Löslich in Alkalien. Geht beim Erhitzen oder beim Kochen mit Eisessig in die Verbindung $C_{14}H_{14}O_3$ über. Die alkoh. Lösung gibt mit $FeCl_3$ tiefe Purpurfärbung.

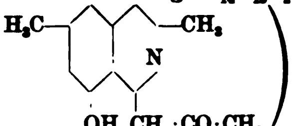
Verbindung $C_{14}H_{14}O_3$ (vielleicht Dioxy-dimethyl-aceto-naphthalin



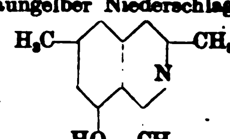
). *B.* Beim Kochen der Verbindung $C_{14}H_{16}O_4$ (s. o.) mit Eisessig (Collie, *Soc.* 63, 127, 334; C., Wilsmore, *Soc.* 69, 294). — Gelbe Nadeln. F: 183—184° (korr.) (C., *Soc.* 63, 127). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol und in Alkalien (C., *Soc.* 63, 334). $FeCl_3$ erzeugt in der alkoh. Lösung eine Purpurfärbung (C., *Soc.* 63, 334). — Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 180° entsteht ein bei 210—215° siedender Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ (C., *Soc.* 63, 337). Brom erzeugt ein bei 160—170° unter Zersetzung schmelzendes Dibromderivat $C_{14}H_{12}O_3Br_2$ (C., *Soc.* 63, 335). — $Ba(C_{14}H_{13}O_3)_2 + 3H_2O$. Dunkelgelbe Platten. Unlöslich in Wasser (C., *Soc.* 63, 335).

Diacetylderivat $C_{18}H_{18}O_5 = C_{14}H_{12}O(C_2H_3O_2)_2$. F: 167—168° (korr.) (C., *Soc.* 63, 335). Beim Glühen mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom entsteht bei 67—69° schmelzendes Dimethylnaphthalin (?) (C., W., *Soc.* 69, 298).

Verbindung $C_{14}H_{15}O_2N$ (vielleicht Oxy-dimethyl-acetonyl-isochinolin



). *B.* Beim Kochen der Verbindung $C_{14}H_{16}O_4$ (s. o.) mit Ammoniak (Collie, Wilsmore, *Soc.* 69, 300). — Hellgelbe Nädelchen mit $^1/_2$ H_2O (aus Alkohol). F: 164—165°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Leicht oxydierbar, besonders in alkalischer Lösung. Zerfällt beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure in Essigsäure und die Verbindung $C_{12}H_{13}ON$ (s. u.). — $C_{14}H_{15}O_2N + HCl$. Hellgelbe Nadeln. Schmilzt gegen 242° unter Zersetzung. — $(C_{14}H_{15}O_2N + HCl)_2 + PtCl_4$. Braungelber Niederschlag.

Verbindung $C_{12}H_{13}ON$ (vielleicht Oxy-trimethyl-isochinolin )

B. Die Verbindung $C_{14}H_{15}O_2N$ (1 Tl.) zerfällt beim Erwärmen mit (3 Tln.) konzentrierter Schwefelsäure auf 70° in Essigsäure und die Verbindung $C_{12}H_{13}ON$ (C., W., *Soc.* 69, 302). — Citronengelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Bräunung bei 247—250°. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entsteht eine Säure $C_9H_9O_4N$ (?).

Diacetylacetondioxim $C_7H_{14}O_3N_2 = C_7H_{12}O(:N\cdot OH)_2$. *B.* Aus Bariumdiacetylaceton und festem Hydroxylaminhydrochlorid in ätherischer Suspension (Feist, Belart, *B.* 28, 1820). — Nädelchen. F: 68,5°. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Äther. Zerfällt bei 120° in Wasser und das Anhydrid $C_7H_{12}O_2N_2$ (s. u.).

Anhydrid des Diacetylacetondioxims $C_7H_{12}O_2N_2$ =

$$\begin{matrix} CH_3\cdot C\cdot CH_2\cdot C\cdot CH_2\cdot C\cdot CH_3 \\ \| \quad\quad\; / \quad \diagdown \quad\; \| \\ N \quad\; O \quad\; O \quad\; N \end{matrix} \;(?).$$

B. Bei 4-tägigem Stehen von Diacetylaceton mit festem Hydroxylaminhydrochlorid und Alkohol (Feist, Belart, *B.* 28, 1821). Beim Erhitzen von Diacetylacetondioxim auf 120° bis 125° (F., B.). Beim Fällen der alkoholischen Lösung von Diacetylacetondioxim mit Natronlauge (F., B.). — Gelbe Nädelchen (aus Wasser). Schmilzt bei 242,5° unter Verpuffung. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser.

4. *3-Äthylon-pentandion-(2.4), Triacetylmethan* $C_7H_{10}O_3 = (CH_3\cdot CO)_3CH$. *B.* Man behandelt eine Lösung von 60,5 g Acetylaceton in absolutem Äther mit 13,9 g Natrium, fügt darauf 42 g Acetylchlorid hinzu und läßt 12 Stunden stehen (Nef, *A.* 277, 71). Man fraktioniert das ölige Produkt; die bei 110° unter 23 mm siedende Fraktion behandelt man in ätherischer Lösung mit verdünnter Soda. Man säuert die alkalische Lösung mit Schwefelsäure an und extrahiert die saure Lösung mit Äther. — Öl. Kp_{10}: 104°. Siedet bei 203—204° nicht ganz unzersetzt. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Die Lösung wird durch $FeCl_3$ tief dunkelrot gefärbt.

Monoimid des 1-Chlor-3-äthylon-pentandions-(2.4), Chloracetyl-acetylaceton-monoimid $C_7H_{10}O_2NCl = CH_3\cdot C(:NH)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_2Cl$ bezw. $CH_3\cdot C(NH_2):C(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Acetylaceton-monoimid und Chloracetylchlorid in kaltem Äther bei Gegenwart von Pyridin (Benary, *B.* 42, 3919). — Spieße (aus Methylalkohol). F: 71°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, mäßig in Äther, Alkohol, sehr wenig in Petroläther.

5. **3-Äthylon-hexandion-(2.5), α.α.β-Triacetyl-äthan, Acetonyl-acetylaceton** $C_8H_{12}O_3 = (CH_3\cdot CO)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Monochloraceton auf Acetylaceton-Natrium (March, *A. ch.* [7] 26, 345). — Fast farblose Flüssigkeit. Kp_{15}: 150°. Bräunt sich an der Luft und am Licht. Zersetzt sich beim Destillieren teilweise. — $Cu(C_8H_{11}O_3)_2$. Stahlgraue Nadeln (aus Chloroform). F: 267—268°. Unlöslich in Wasser, Äther und kaltem Alkohol, schwer löslich in siedendem Alkohol, löslich in Chloroform. Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunktes.

6. **3-Äthylon-octandion-(2.6), β.ζ-Dioxo-γ-acetyl-octan** $C_{10}H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetylaceton-Natrium und β-Chlordiäthylketon in Alkohol (Blaise, Maire, *C. r.* 144, 573; *Bl.* [4] 3, 421). — Etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit. Kp_{16}: 154°. Wird durch $FeCl_3$ violettblau gefärbt. — Sättigt man die Benzollösung mit Chlorwasserstoff und erhitzt dann das Reaktionsprodukt mit Diäthylanilin auf 140°, so erhält man das 1-Äthyl-4-äthylon-cyclohexen-(1)-on-(3). Bei Einw. von 3 Mol.-Gew. Semicarbazid entsteht die Verbindung $C_{13}H_{25}O_3N_9$ =

$$\begin{matrix} CH_3\cdot C \!=\!=\!=\! C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_3 \\ H_2N\cdot CO\cdot N\cdot N:C\cdot CH_3 \quad\quad N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2 \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} CH_3\cdot C \quad\; C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_3 \\ N\cdot N\cdot C\cdot CH_3 \quad\quad N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2 \\ CO\cdot NH_2 \end{matrix}$$

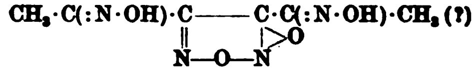
D. Tetraoxo-Verbindungen.

1. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_4$.

1. **Hexantetron-(2.3.4.5)** $C_6H_6O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CO\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$.

3.4-Dioxim des Hexantetrons-(2.3.4.5) $C_6H_8O_4N_2 = CH_3\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit und Schwefelsäure auf Diacetbernsteinsäure (Thal, *B.* 25, 1724), sowie auf α.α'-Dimethyl-pyrrol (Piloty, Quitmann, *B.* 42, 4701). Weiße Nadeln (aus Äther + Petroläther). Schmilzt bei 133° unter heftiger Gasentwicklung (P., Q.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol (T.), unlöslich in

Petroläther (P., Q.). In Alkali mit intensiv gelber Farbe löslich (T.). — Spaltet beim Kochen mit konz. Salzsäure Blausäure ab (T.).

Verbindung $C_8H_8O_4N_4$ =  (Tryllerscher Körper) und Derivate s. bei Acetylmethylnitrolsäure $CH_3 \cdot CO \cdot C(NO_2):N \cdot OH$, Syst. No. 279.

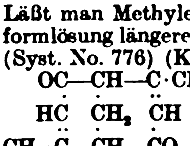
2. Octantetron-(2.4.5.7), Oxalyldiaceton $C_8H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht, wenn man unter Abkühlen (2 Mol.-Gew.) alkoholfreies Natriumäthylat, vermischt mit 10—20 Tln. absol. Äther, mit (2 Mol.-Gew.) Aceton und dann mit (1 Mol.-Gew.) Diäthyloxalat versetzt (CLAISEN, STYLOS, *B.* **21**, 1142); man läßt einige Tage stehen, löst dann das ausgeschiedene Salz in Wasser und fällt mit Essigsäure. — Krystalle (aus Alkohol). F: 120—121°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwerer in Wasser und Ligroin. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ dunkelbraunrot gefärbt (C., S.). — Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin und Essigsäure entsteht Diphenyldimethyldipyrazol $C_{20}H_{18}N_4$ (s. Syst. No. 4021) (CL., ROOSEN, *A.* **278**, 295).

3. Tetraoxo-Verbindungen $C_{10}H_{14}O_4$.

1. ***Decantetron-(3.5.6.8)*** $C_{10}H_{14}O_4 = C_2H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Oxalester, Methyläthylketon und Natrium in gekühltem Äther (DIELS, SIELISCH, MÜLLER, *B.* **39**, 1331). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 75—76°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, siedendem Petroläther, fast unlöslich in Wasser; die Lösungen sind intensiv gelb gefärbt. Löst sich in starker Kalilauge mit gelber Farbe, auf weiteren Zusatz von Alkali scheidet sich das Kaliumsalz aus.

Dioxim $C_{10}H_{16}O_4N_2 = C_{10}H_{14}O_2(:N \cdot OH)_2$. Blättchen (aus verdünntem Alkohol). F: 180°. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther; schwer löslich in Benzol, Chloroform, Petroläther, kaltem Eisessig (D., S., M., *B.* **39**, 1332).

2. ***3.4-Diäthylon-hexandion-(2.5), symm. Tetraacetyl-äthan*** $C_{10}H_{14}O_4 = (CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Natrium-Acetylaceton in absolutem Äther durch Jod (MULLIKEN, *Am.* **15**, 530; ZANETTI, *G.* **23** II, 305). Entsteht auch bei der Elektrolyse einer Lösung von Acetylaceton in Alkohol von 50% (M.). — Würfel (aus Benzol). F: 191,2° (korr.) (M.). Sehr wenig löslich in Benzol, Wasser und Äther. Absorptionsspektrum: BALY, COLLIE, WATSON, *Soc.* **95**, 151. — Gibt mit konz. Schwefelsäure 2.5-Dimethyl-3.4-diacetylfuran (s. Syst. No. 2477) (M.). Beim Kochen mit essigsaurem Ammoniak und Eisessig entsteht 2.5-Dimethyl-3.4-diacetylpyrrol (s. Syst. No. 3203) (Z.). Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ intensiv violettrot gefärbt.

4. 3.5-Diäthylon-heptandion-(2.6), *α.α.γ.γ*-Tetraacetyl-propan, Methylen-bis-acetylaceton $C_{11}H_{16}O_4 = (CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Acetylaceton und 1 Mol.-Gew. Formaldehyd (in 40%iger Lösung) bei Gegenwart von Piperidin oder Diäthylamin unter Eiskühlung. Die Reaktion gelingt am besten bei Anwendung von Paraformaldehyd in gepulvertem Zustande. In diesem Falle vollzieht sie sich bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb mehrerer Tage. Es entsteht zunächst ein öliges Reaktionsprodukt, aus welchem sich beim Stehen Krystalle ausscheiden (KNOEVENAGEL, *B.* **36**, 2154; vgl. dazu SCHOLTZ, *B.* **30**, 2296; KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 1025 Anm.). — Wird aus Äther in Krystallen vom Schmelzpunkt 87—88° erhalten (KN., *B.* **36**, 2155). Nach KNOEVENAGEL (*B.* **36**, 2156) sind diese vielleicht die Ketoenolform, während das ölig Bleibende als die Dienolform aufzufassen ist. Gibt mit $FeCl_3$ in alkoh. Lösung sofort eine tiefdunkelviolette Färbung (KN., *B.* **36**, 2155, 2156). — Bei der Behandlung mit trocknem Chlorwasserstoff in Chloroform entsteht 1-Methyl-2.4-diacetyl-cyclohexen-(6)-on-(5) (Syst. No. 695) (KN., *B.* **36**, 2159). Läßt man Methylen-bis-acetylaceton mit starker wäßr. Salzsäure oder in salzsaurer Chloroformlösung längere Zeit an der Luft stehen, so entsteht das 5-Oxy-1-methyl-2.4-diacetyl-benzol (Syst. No. 776) (KN., *B.* **36**, 2163). Wird durch konz. Schwefelsäure in die Verbindung  (Syst. No. 672) übergeführt (KNOEVENAGEL, *B.* **36**, 2162). Das flüssige Methylen-bis-acetylaceton liefert in Alkohol mit Ammoniakgas Diacetyldihydrolutidin

$CH_3 \cdot CO \cdot \ddot{C} \cdot CH_2 \cdot \ddot{C} \cdot CO \cdot CH_3$
$CH_3 \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CH_3$
(Syst. No. 3203) (Sch., *B.* **30**, 2296); festes Methylen-bis-acetylaceton gibt diese Verbindung nicht (Kn., *B.* **36**, 2157). Beim Erhitzen von flüssigem Methylen-bis-acetylaceton mit festem Ammoniumcarbonat auf 130—150° entsteht eine Base $C_9H_{12}O_2N_2$ (?) vom Schmelzpunkt 47° und Siedepunkt 120° (Kn., *B.* **36**, 2157). Methylenbisacetylaceton gibt mit Hydrazinhydrat Methylenbisdimethylpyrazol
$CH_3 \cdot \ddot{C} —— \ddot{C} — CH_2 — \ddot{C} —— \ddot{C} \cdot CH_3$
$N \cdot NH \cdot C \cdot CH_3 \;\; CH_3 \cdot C \cdot NH \cdot N$
(Syst. No. 4021) (Rabe, Elze, *A.* **323**, 110).

5. **4-Methyl-3.5-diäthylon-heptandion-(2.6), Äthyliden-bis-acetylaceton** $C_{12}H_{18}O_4 = (CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd und 2 Mol.-Gew. Acetylaceton in Gegenwart von Piperidin unter Eiskühlung (Knoevenagel, *B.* **36**, 2149). — Prismen (aus verdünntem Alkohol). F: 108°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform; löslich in etwa 20 Tln. kalten Wassers, sehr wenig löslich in Äther. — Liefert beim Kochen mit 30%iger Natronlauge 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (Syst. No. 695). Gibt bei der Destillation im Vakuum neben öligen Produkten ein Diketon $C_{10}H_{14}O_2$ vom Schmelzpunkt 64° (Syst. No. 672). Dieselbe Verbindung entsteht bei der Einw. von trocknem Chlorwasserstoff auf die Chloroformlösung des Äthylidenbisacetylacetons. Neben ihr wird beim Kochen mit wäßriger verdünnter Salzsäure ein isomeres Diketon vom Schmelzpunkt 136° (Syst. No. 672) gebildet.

2. Tetraoxo-Verbindung $C_nH_{2n-8}O_4$.

3.5-Diäthylon-hepten-(3)-dion-(2.6), Methenyl-bis-acetylaceton $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3 \cdot CO)_2C:CH \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Man fügt zu Äthoxymethylenacetylaceton (15,6 g in 50 g absolutem Alkohol) pulverisiertes Kalium-Acetylaceton (13,8 g) und versetzt die Lösung des resultierenden Kaliumsalzes (gelbe bis orangefarbene Prismen) in wenig Wasser mit verdünnter Schwefelsäure (Claisen, *A.* **297**, 69; Höchster Farbw. D. R. P. 79087; *B.* **28** Ref., 366). — Farblose Prismen (aus heißem Essigester oder Benzol). F: 117—118° (C.). Kaum löslich in Ligroin, reichlich in heißem Wasser, schwer in Äther, leicht in warmem Alkohol (C.). — Liefert bei der Einw. von konz. wäßr. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur α.α'-Dimethyl-β.β'-diacetyl-pyridin (C.). Beim Kochen der wäßr. Lösung des Kaliumsalzes entsteht 5-Oxy-1-methyl-2.4-diacetyl-benzol (C.).

3. Tetraoxo-Verbindung $C_nH_{2n-10}O_4$.

2.11-Dimethyl-dodecadien-(2.10)-tetron-(4.6.7.9), Oxalyldimesityloxyd $C_{14}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Mesityloxyd und 1 Mol.-Gew. Oxalester in Äther durch 2 At.-Gew. Natrium unter Kühlung (Claisen, *A.* **291**, 136). — Kanariengelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 149° bis 150°. Leicht löslich in verdünnten Alkalien.

E. Hexaoxo-Verbindungen.

Hexaoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_6$.

1. **3.6-Diäthylon-octantetron-(2.4.5.7)** $C_{12}H_{14}O_6 = (CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot CO \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$.

Diimid, β.γ-Diimino-α.α.δ.δ-tetraacetyl-butan $C_{12}H_{16}O_4N_2 = (CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot C(:NH) \cdot C(:NH) \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einleiten von 1 Mol.-Gew. Dicyan in die alkoholische, mit etwas Natriumäthylat versetzte Lösung von 2 Mol.-Gew. Acetylaceton (W. Traube, *B.* **31**, 2944). Durch Einw. von Acetylaceton auf die alkoholische, mit etwas Natriumäthylat versetzte Lösung von Cyaniminomethyl-acetylaceton (W. T.). — Hellgelbe Tafeln. F: 147°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol und Ligroin (W., T., *B.* **31**, 2945). — Geht beim Lösen in heißem Wasser in das Pyrrolenin-Derivat
$CH_3 \cdot CO \cdot C ——— C:NH$
$CH_3 \cdot \dot{C} — N = \dot{C} \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$
(Syst. No. 3237) über (W. T., *A.* **332**, 112).

2. **Dimethylentrisacetylaceton** (?) $C_{17}H_{24}O_6 = (CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CO \cdot CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$ (?). *B.* Aus Dimethyloldimethylentrisacetylaceton (Syst. No. 150) durch Ameisensäure oder Eisessig oder in Chloroformlösung durch HCl, sowie auch beim Schmelzen (KNOEVENAGEL, *B.* 36, 2178). — Krystalle. F: 101°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Eisessig, heißem Alkohol, schwer in Ligroin und CS_2. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser auf 130°.

F. Oxy-oxo-Verbindungen.

(Aldehydalkohole, Ketonalkohole; Monosaccharide.)

Die *Nomenklatur* der Oxy-oxo-Verbindungen ergibt sich aus den Gebräuchen, welche für die Benennung der reinen Oxy- und der reinen Oxo-Verbindungen herrschen (vgl. S. 268 bis 269, 551—553). Die wichtigeren Möglichkeiten rationeller Benennung mögen durch folgende Beispiele erläutert werden:

$CH_2(OH) \cdot CHO$: β-Oxy-α-oxo-äthan,
Äthanolal,
Glykolsäurealdehyd (abgekürzt Glykolaldehyd),
Oxy-acetaldehyd;

$CH_2(OH) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$: α-Oxy-β-oxo-butan,
Oxymethyl-äthyl-keton,
Glykolsäure-äthyl-keton,
Butanol-(1)-on-(2),
Propionyl-carbinol;

$CH_2(OH) \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$: α-Oxy-β.γ-dioxo-butan,
Butanol-(1)-dion-(2.3),
Oxy-diacetyl,
Methyl-oxymethyl-glyoxal,
β.γ-Dioxo-n-butylalkohol.

Empfehlenswert sind besonders die Namen, welche auf die Kohlenwasserstoffe oder auf allgemein bekannte Alkohole, Aldehyde bezw. Ketone zurückgehen, wie α-Oxy-β-oxo-butan, β.γ-Dioxo-n-butylalkohol, Oxy-acetaldehyd, Oxy-diacetyl.

Zu erwähnen sind einige Klassenbezeichnungen. — Aldehyd-alkohole (Oxyaldehyde) sind diejenigen Oxy-oxo-Verbindungen, deren Oxo-Gruppe am Ende der Kohlenstoffkette steht, also aldehydisch gebunden ist. Unter ihnen werden die β-Monooxy-aldehyde, welche aus Acetaldehyd und aus seinen Homologen $R \cdot CH_2 \cdot CHO$, sowie $RR'CH \cdot CHO$ durch Kondensation mit einem zweiten Molekül des gleichen oder eines anderen Aldehyds hervorgehen, „*Aldole*" genannt. Beispiele:

$CH_3 \cdot CHO + CH_3 \cdot CHO = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CHO$: Acetaldol (ein einfaches Aldol),

$CH_2O + (CH_3)_2CH \cdot CHO = CH_2(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CHO$: Formisobutyraldol (ein gemischtes Aldol).

Das Acetaldol wird gewöhnlich „Aldol" schlechthin genannt. — Ketonalkohole (Oxyketone) sind diejenigen Oxy-oxo-Verbindungen, deren Oxo-Gruppe ketonartig gebunden ist. Man bezeichnet sie häufig mit dem abgekürzten Gruppennamen „Ketole" und unterscheidet je nach der Stellung des Hydroxyls 1.2-Ketole, 1.3-Ketole usw. (v. PECHMANN, *B.* 22, 2214; LIPP, *A.* 289, 181 Anm.). Das einfachste Ketol $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$ wird gewöhnlich „*Acetol*" genannt. Diejenigen 1.2-Ketole, welche an die Gruppe $— CH(OH) \cdot CO —$ beiderseits das gleiche Kohlenwasserstoff-Radikal gebunden enthalten, z. B. $C_2H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_2H_5$, heißen „*Acyloine*", weil sie aus Säure-Derivaten (wie $C_2H_5 \cdot COCl$, $C_2H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$) gewinnbar sind, und ihr am längsten bekannter, der aromatischen Reihe angehöriger Vertreter den Namen Benzoin erhalten hatte.

Oxy-oxo-Verbindungen, welche auf ein Carbonyl eine größere Zahl von Hydroxylen, und zwar ein Hydroxyl in Nachbarstellung zu Carbonyl enthalten, sind die *einfachen Zuckerarten* oder *Monosaccharide*. Diese Stoffe, von denen eine große Zahl durch ihr natürliches Vorkommen oder die Abspaltbarkeit aus komplizierteren Naturstoffen eine hervorragende Bedeutung besitzt, werden meist durch Trivialnamen charakterisiert, in denen die Endung „*ose*" an einen die Herkunft oder sonstige Beziehungen andeutenden Stamm gehängt ist (z. B. Xylose, Fructose, Galaktose). — Man teilt die Monosaccharide

nach der Zahl der in einem Molekül befindlichen Sauerstoffatome in **Triosen, Tetrosen, Pentosen** usw. ein, z. B.:

eine Triose	eine Pentose	eine Hexose
		$CH_2 \cdot OH$
CHO	CHO	CO
$CH \cdot OH$	$[CH \cdot OH]_3$,	$[CH \cdot OH]_3$.
$CH_2 \cdot OH$	CH_3	$CH_2 \cdot OH$

Je nachdem das Carbonyl aldehyd- oder ketonartig gebunden ist, unterscheidet man **Aldosen** und **Ketosen**, z. B.:

$CH_2(OH) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH(OH) \cdot CHO$: Formel der Aldohexosen,
$CH_2(OH) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$: „ „ Ketohexosen.

Infolge der Gegenwart mehrerer asymmetrischer Kohlenstoffatome in den Molekülen der Monosaccharide sind bei gleicher Struktur Isomeriefälle in größerer Zahl durch verschiedene räumliche Anordnung möglich und bekannt. Die Formel der Aldohexosen mit 4 ungleichartig asymmetrischen Kohlenstoffatomen:

$$CH_2(OH) \cdot \overset{*}{C}H(OH) \cdot \overset{*}{C}H(OH) \cdot \overset{*}{C}H(OH) \cdot \overset{*}{C}H(OH) \cdot CHO$$

läßt z. B. $2^4 = 16$ **Stereoisomere** (abgesehen von den d.l-Formen) zu. Die **Konfiguration** wird durch abgekürzte Raumformeln (vgl. dazu: V. MEYER, JACOBSON, Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. I, 1. Aufl. [Leipzig 1893], S. 905; E. FISCHER, *B.* **27**, 3216; ROSANOFF, *Am. Soc.* **28**, 116) dargestellt. Auch sind mehrere Vorschläge für die Übersetzung der Raumformeln in rationelle Namen, aus denen die Konfiguration abgelesen werden kann, gemacht worden (E. FISCHER, *B.* **27**, 3222; LESPIEAU, *Bl.* [3] **13**, 105; MAQUENNE, Les sucres et leurs principaux dérivés [Paris 1900], S. 14; PATTERSON, *Ch. N.* **99**, 124), haben sich aber nicht in den Gebrauch eingeführt. — Über den Gebrauch der Bezeichnungen d und l zur Unterscheidung enantiostereomerer Zucker und nahestehender Verbindungen s. E. FISCHER, *B.* **23**, 371; **40**, 102.

Für die Monosaccharide (wie auch für andere Aldehyd- und Keton-alkohole) kommen außer den Oxy-oxo-Formeln noch Formulierungen als innere Halbacetale in Betracht, z. B. statt $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CHO$, cyclische Formeln, wie:

$$CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot \underbrace{CH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH}_{O} \cdot OH.$$

Über die Behandlung dieser Desmotropie-Frage im System dieses Handbuchs s. S. 37—38 (Leitsätze, § 40). Die cyclische Gruppierung ist sicher in manchen Abkömmlingen der Zuckerarten anzunehmen, so in den *Alkyl-glykosiden* $\ldots\underbrace{CH \ldots\ldots CH}_{O} \cdot O \cdot R$, die durch Kombination der Zucker mit Alkoholen $HO \cdot R$ zustande kommen. Diese Verbindungen wären gemäß dem System unseres Handbuchs als heterocyclische Verbindungen in der dritten Hauptabteilung (Syst. No. 2359 ff.) einzuordnen, wenn ihre Struktur genau bekannt wäre. Da indes die Konstitution hinsichtlich der Ringweite noch nicht sicher festgestellt ist, wurde vorgezogen, sie im Anschluß an die zu ihrer Bereitung dienenden einzelnen Zucker als deren Derivate anzuordnen.

Durch anhydrosynthetische Vereinigung mehrerer Monosaccharid-Moleküle kommen die Moleküle der in der Natur sehr verbreiteten *Polysaccharide* (z. B. Rohrzucker, Milchzucker) und *komplexen Kohlehydrate* (z. B. Stärke, Cellulose) zustande. Da die Art der Verkettung noch nicht genau erkannt ist, sind diese Stoffe in der vierten Hauptabteilung (Naturstoffe) dieses Handbuchs (Syst. No. 4748 ff.) aufgeführt.

„Osone" werden Oxy-1.2-ketoaldehyde genannt, welche aus Monosacchariden sich ableiten, wenn die dem Carbonyl des Monosaccharids benachbarte Gruppe — CH(OH) — zu Carbonyl oxydiert wird, z. B. $CH_2(OH) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CO \cdot CHO$ (Glykoson) aus $CH_2(OH) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH(OH) \cdot CHO$ (Glykose); vgl. E. FISCHER, *B.* **22**, 87.

Literatur über Zucker: L. MAQUENNE, Les sucres et leurs principaux dérivés [Paris 1900]; E. O. v. LIPPMANN, Die Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl. [Braunschweig 1904]; B. TOLLENS, Kurzes Handbuch der Kohlehydrate, 3. Aufl. [Leipzig 1914]. — Die zusammenfassenden Abhandlungen und einzelnen Untersuchungen von E. FISCHER sind unter dem Titel „Untersuchungen über Kohlehydrate und Fermente" [Berlin 1909] in Buchform gesammelt.

Die **Methoden zur Gewinnung der Zuckerarten aus natürlichen Produkten** sind in ABDERHALDENS „Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden", Bd. II [Berlin und Wien 1910], S. 43 ff. von TOLLENS geschildert. Besonders wichtig für die Charakterisierung der einzelnen Zuckerarten, auch für ihre Abscheidung aus Gemischen, sind die Ver-

bindungen, welche sie mit aromatischen Hydrazinen eingehen (Hydrazone und Osazone). Diese sind — dem System dieses Handbuchs entsprechend — bei den Hydrazinen aufgeführt (vgl. z. B. Syst. No. 2005 und 2006 die Derivate des Phenylhydrazins, Syst. No. 2070 diejenigen des asymm.-Phenyl-benzyl-hydrazins).

Schmelzpunkte einiger Zuckergemische: GILLOT, *C.* **1904** II, 890.

Die Monosaccharide zeigen in ihrem optischen Drehungsvermögen fast sämtlich die Erscheinung der Mutarotation, d. h. die Änderung des anfänglichen Drehungsvermögens der Lösung bis zur Erreichung eines konstanten Endwerts. Übersichten der umfangreichen Literatur über diesen Gegenstand s. bei LANDOLT „Das optische Drehungsvermögen", 2. Aufl. [Braunschweig, 1898], S. 229 ff.; ferner: WALDEN, *B.* **38**, 372; HUDSON, *Am. Soc.* **32**, 889. — Über thermische Erscheinungen, welche den Übergang der mutarotierenden in die optisch stabile Lösung begleiten, s. BROWN, PICKERING, *Soc.* **71**, 756.

Über Fällbarkeit von Zuckerarten durch Kupferhydroxyd: YOSHIMOTO, *H.* **56**, 425. — Vergleichende Untersuchungen über die Produkte, welche bei der Oxydation der Monosaccharide mit FEHLINGscher Lösung entstehen: NEF, *A.* **357**, 214.

In Berührung mit Hefepilzen erleiden gewisse Zuckerarten die „alkoholische Gärung". Diese besteht der Hauptsache nach in einem Zerfall, durch den entsprechend der Gleichung: $C_6H_{12}O_6 = 2CO_2 + 2C_2H_6O$ Kohlendioxyd und Äthylalkohol in gleichmolekularen Mengen gebildet werden. Die Eigenschaft der raschen Vergärbarkeit kommt nur bei Zuckern von der Zusammensetzung $C_3H_6O_3$, $C_6H_{12}O_6$ und $C_9H_{18}O_9$ (Triosen, Hexosen und Nonosen) — also Zuckern, deren Kohlenstoffzahl durch 3 teilbar ist, und die geradeauf in Alkohol und CO_2 zerfallen können, — vor, während sie bei Pentosen, Heptosen und Octosen nicht beobachtet ist. Sie ist ferner sehr von der räumlichen Konfiguration des Moleküls abhängig. d-Glykose, d-Mannose, d-Galaktose und d-Fructose sind gärfähig; dagegen sind z. B. l-Glykose, l-Mannose, l-Galaktose, l-Fructose, d-Talose, d-Sorbose und l-Sorbose unvergärbar. Vgl. über diese Verhältnisse: E. FISCHER, THIERFELDER, *B.* **27**, 2031; E. FISCHER, *B.* **27**, 3228; *H.* **26**, 60; CROSS, BEVAN, SMITH, *Soc.* **71**, 1008; EMMERLING, *B.* **32**, 542; E. F. ARMSTRONG, *C.* **1905** II, 1807. — Die Gärung ist ein enzymatischer Vorgang, der nicht an den Lebensprozeß der Hefe gebunden ist. Siehe hierüber Syst. No. 4857 unter „Zymase". — Über die Reaktionsgeschwindigkeit der alkoholischen Gärung s.: ABERSON, *R.* **22**, 78; SLATOR, *Soc.* **93**, 217. — Vorstellungen und Untersuchungen über den Verlauf der alkoholischen Gärung im Hinblick auf etwa anzunehmende Zwischenprodukte: BAEYER, *B.* **3**, 74; BUCHNER, MEISENHEIMER, *B.* **37**, 417; **38**, 620; **39**, 3201; *C.* **1909** II, 730; ERLENMEYER JUN., *J. pr.* [2] **71**, 384; SLATOR, *B.* **40**, 123; *Soc.* **93**, 230, 237; WOHL, *Z. Ang.* **20**, 1169; LÖB, *Z. El. Ch.* **13**, 511; SCHADE, *C.* **1908** I, 751. — Ausführliche Behandlung der alkoholischen Gärung s. in J. MEISENHEIMERS „Gärungschemie" (Heidelberg 1906; 3. Bd. der 6. Aufl. von A. MAYERS Lehrbuch der Agrikulturchemie).

Die wichtigsten Methoden zum qualitativen Nachweis der Zuckerarten sind von B. TOLLENS in ABDERHALDENS „Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden", Bd. II [Berlin und Wien 1910], S. 85—118, geschildert. — Eine allgemeine Farbenreaktion der Zucker (*Molisch-Udránszkysche Reaktion*) besteht darin, daß, wenn man die mit etwas alkoholischer α-Naphthol-Lösung versetzte Lösung mit konz. Schwefelsäure unterschichtet, sogleich oder bei vorsichtigem Erwärmen violette oder himbeerrote Färbung auftritt. Vgl.: MOLISCH, *M.* **7**, 198; v. UDRÁNSZKY, *H.* **12**, 366, 380; v. UDRÁNSKY, BAUMANN, *B.* **21**, 2744; NEUBERG, *H.* **31**, 565, 568; *C.* **1901** I, 1017; REINBOLD, *C.* **1904** II, 673; PINOFF, *B.* **38**, 3308; SCHOORL, VAN KALMTHOUT, *B.* **39**, 280. — Farbenreaktion mit alkalischer Lösung von o-Dinitrobenzol: CHAVASSIEU, MOREL, *C. r.* **143**, 966; vgl. dazu FLÜRSCHEIM, *Soc.* **93**, 1775. — Farbenreaktionen der Pentosen s. S. 858, der Hexosen S. 878. — Farbenreaktion zur *Unterscheidung der Aldosen von Ketosen:* BERG, *Bl.* [3] **31**, 1216; SCHOORL, VAN KALMTHOUT, *B.* **39**, 284. Ketosen werden durch Bromwasser kaum verändert, zeigen daher nach Behandlung mit Bromwasser das gleiche Reduktionsvermögen gegen alkalische Kupferoxydlösung wie vorher; bei Aldosen dagegen verschwindet das Reduktionsvermögen ganz oder größtenteils durch die Behandlung mit Bromwasser (BERTRAND, *C. r.* **149**, 921). Unterscheidung der Aldosen von Ketosen durch das Verhalten gegen Borax-Jod-Lösung: ROMIJN, *Fr.* **36**, 349.

Die quantitative Bestimmung der Zuckerarten gründet sich meist auf das Reduktionsvermögen gegen alkalische Schwermetall-Lösungen (besonders Kupfer-Lösungen). Ferner kommt z. B. die polarimetrische Untersuchung und die Verfolgung der durch Gärung hervorgerufenen Veränderungen in Betracht. Näheres s. bei d-Glykose. Die wichtigsten Methoden (außer den Kupfermethoden) hat B. TOLLENS in ABDERHALDENS Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II [Berlin und Wien 1910], S. 119—158, die Kupfer-Methoden K. GRUBE ebenda S. 167—189 geschildert. — Analyse von Zuckergemischen durch

Bestimmung des Reduktionsvermögens und Polarisation: Browne, *Am. Soc.* 28, 439. — „Unification of reducing sugar methods": Munson, Walker, *Am. Soc.* 28, 663; Walker, *Am. Soc.* 29, 541. Siehe dazu auch Zerban, Naquin, *Am. Soc.* 30, 1456. — Über spezielle Methoden zur Bestimmung der Pentosen und Methylpentosen s. S. 858, 859.

1. Oxy-oxo-Verbindungen mit zwei Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n}O_2$.

Die Aldole (vgl. S. 814) existieren allgemein in einer leichter beweglichen und einer zähen, unbeweglichen bezw. festen Form. Erstere geht in letztere beim Stehen über; die umgekehrte Umwandlung erfolgt beim Destillieren im Vakuum. Die beiden Formen existieren auch im Dampfzustande; denn der Dampf der zähen bezw. festen Form erweist sich bei einer dem Siedepunkt unter stark vermindertem Druck nahe liegenden Temperatur als dimolekular und erst bei mäßiger Temperatursteigerung als monomolekular, während der Dampf der beweglichen Form sich unter allen Umständen als monomolekular erweist (L. Kohn, *M.* 21, 80).

1. Äthanolal, β-Oxy-α-oxo-äthan, Oxyacetaldehyd, Glykolsäurealdehyd, Glykolaldehyd $C_2H_4O_2 = CH_2(OH)\cdot CHO$. Die frisch bereitete wäßrige Lösung der krystallisierten Verbindung ergibt bei der kryoskopischen Mol.-Gew.-Bestimmung den auf die doppelte Formel $C_4H_8O_4$ ($= O\!<\!\frac{CH_2—CH(OH)}{CH(OH)—CH_2}\!>\!O$?) berechneten Wert, nach ca. 24-stündigem Stehen aber die der einfachen Formel $C_2H_4O_2$ entsprechende Gefrierpunktsdepression (Fenton, Jackson, *Soc.* 75, 578; vgl. Wohl, Neuberg, *B.* 33, 3097). — *B.* Entsteht neben anderen Produkten durch Einw. der stillen elektrischen Entladung auf ein Gemisch von feuchtem Kohlenoxyd und Wasserstoff (Löb, *Z. El. Ch.* 12, 296; *C.* 1906 II, 692). Intermediär bei der Kondensation von Formaldehyd zu Zucker mittels Calciumcarbonates (H. Euler, A. Euler, *B.* 39, 50). Entsteht aus Vinylbromid durch Oxydation mit Permanganat (v. Hoessle, *J. pr.* [2] 49, 403). Beim Kochen von Glykolaldehyd-diäthylacetal mit dem gleichen Gewicht Wasser und einigen Tropfen Salzsäure (Marckwald, Ellinger, *B.* 25, 2984) oder besser durch Verseifung mit verd. Schwefelsäure (Mayer, *H.* 38, 150). Aus α-Chlor-β-oxy-diäthyläther $CH_2(OH)\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$ mit konz. Schwefelsäure (Abeljanz, *A.* 164, 223). Durch Einw. von Bariumhydroxydlösung auf Bromacetaldehyd (E. Fischer, Landsteiner, *B.* 25, 2552). Beim Überleiten von Glykol mit Luft über eine glühende Platinspirale, neben Glyoxal und Formaldehyd (Trillat, *Bl.* [3] 29, 42). Durch Oxydation von Glykol mit H_2O_2 in Gegenwart von Ferroverbindungen (Fenton, Jackson, *Soc.* 75, 3). Durch elektrolytische Behandlung von Glykol in wäßr. Lösung, neben anderen Produkten (Neuberg, *Bio. Z.* 17, 287). Durch kurzes Erhitzen von racem. Glycerinaldehyd-oxim mit gepulvertem Ätzkali bis zum Aufschäumen der Masse (Wohl, Neuberg, *B.* 33, 3106). Durch elektrolytisch-oxydativen Abbau von dl-Glycerinsäure (Neuberg, *Bio. Z.* 7, 527). Beim oxydativen Abbau von Serin mit H_2O_2 bei Gegenwart von $FeSO_4$ (Neuberg, *Bio. Z.* 20, 532). Beim Erwärmen der aus Serin mit 1 Mol.-Gew. unterchlorigsaurem Natrium in Wasser in der Kälte entstehenden Lösung (Langheld, *B.* 42, 2372; D. R. P. 226226; *C.* 1910 II, 1104). Aus Oxyoxalessigsäure („Dioxymaleinsäure") beim Erhitzen mit Wasser oder Pyridin (s. Darst.). — *Darst.* Dioxymaleinsäure wird mit wenig Wasser auf 50—60° erwärmt; dann destilliert man in starkem Vakuum bei 40° das Wasser ab, steigert die Temperatur allmählich und erhält bei etwa 100° ein sirupdickes Destillat, das allmählich krystallisiert (Fenton, Jackson, *Soc.* 75, 575; vgl. auch: Fenton, *Soc.* 67, 775; 71, 375; 87, 817; E. Fischer, Leuchs, *B.* 35, 3790; Nef, *A.* 357, 290).

Farblose schiefe Platten von süßem Geschmack, etwas flüchtig mit Wasser- und Alkoholdämpfen (Fenton, Jackson, *Soc.* 75, 577). F: 95—97°. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwer in Äther (F., J.). — Beim Erhitzen von Glykolaldehyd im Vakuum auf 100° entsteht eine feste gummiartige Masse, welche einen Zucker $C_6H_{12}O_6$ enthält (Fenton, *Soc.* 71, 375; s. auch F., J., *Chem. N.* 80, 177). Glykolaldehyd reduziert Fehlingsche Lösung schon bei Zimmertemperatur (E. Fischer, Landsteiner, *B.* 25, 2552). Bei der Oxydation von Glykolaldehyd mit überschüssigem Silberoxyd und Barytwasser in der Kälte entstehen Kohlendioxyd, Ameisensäure und Oxalsäure (Nef, *A.* 357, 292). Glykolaldehyd liefert durch 15—24-stdg. Einw. von verdünnter Natronlauge (1%ig) bei 0° ein Zuckergemisch, das eine Tetrose (wahrscheinlich eine Aldotetrose) und Hexosen (isoliert als α- und β-Acrosazon) enthält (E. Fischer, Landsteiner, *B.* 25, 2553; Jackson, *Soc.* 77, 129; Neuberg, *B.* 35, 2630; s. auch Fenton, Jackson, *Chem. N.* 80, 177); bei längerem Stehen (6 Tage) verschwindet die Tetrose (J., *Soc.* 77, 133). Durch längere Einw. von kolloidaler methylalkoholischer Bariumcarbonat-

lösung auf Glykolaldehyd bei Zimmertemperatur entstehen neben Hexosen auch geringe Mengen von Pentosen (NEUBERG, *C.* 1908 II, 935). Mit Hydroxylamin erhält man aus Glykolaldehyd ein Reaktionsprodukt, das bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid Acetoxyacetonitril liefert (FENTON, *Soc.* 77, 1296). Mit essigsaurem Phenylhydrazin gibt Glykolaldehyd bei gelinder Wärme Glyoxalphenylosazon (E. FISCHER, LANDSTEINER, *B.* 25, 2553). — Durch Hefe wird Glykolaldehyd nicht angegriffen (FENTON, JACKSON, *Soc.* 75, 579). — Größere Gaben Glykolaldehyd (10 g) sind für Kaninchen giftig, kleinere (5 g) werden total verbrannt. Mittlere Gaben (8 g) haben Ausscheidung von Glykose zur Folge, die vielleicht durch direkte Kondensation des Aldehyds entsteht; Glykolsäure, Glyoxylsäure oder Tetrose werden im Organismus nicht aus Glykolaldehyd gebildet (P. MAYER, *H.* 38, 150).

Glykolaldehydlösung färbt sich beim Erwärmen mit Alkalien gelb (E. FISCHER, LANDSTEINER, *B.* 25, 2552). Sie gibt die α-Naphthol-Reaktion der Zuckerarten (vgl. S. 816) (NEUBERG, *H.* 31, 564). Glykolaldehyd zeigt ferner die Reaktion von ANGELI, d. h. er liefert beim Erwärmen seiner wäßr. Lösung mit Nitrohydroxylamin und Kalilauge die entsprechende Hydroxamsäure, welche mit Essigsäure und $FeCl_3$ Rotfärbung gibt (CIUSA, *R. A. L.* [5] 16 II, 204; *G.* 37 II, 544). Nachweis von Glykolaldehyd durch Kondensation mit Brenztraubensäure (Reaktion von DÖBNER) zu α-Oxymethylnaphthocinchoninsäure (F: 255°): CIUSA.

β-Äthoxy-α-oxo-äthan, Äthoxy-acetaldehyd $C_4H_8O_2 = CH_2(O \cdot C_2H_5) \cdot CHO$. *B.* Aus Äthoxy-acetal (s. u.) durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (LEUCHS, GEIGER, *B.* 39, 2645; KLÜGER, *M.* 26, 882; vgl. EISSLER, POLLAK, *M.* 27, 1132). — *Darst.* Man erwärmt Äthoxyacetal in Acetonlösung mit der berechneten Menge schwach angesäuerten Wassers im Druckrohr 2 Tage auf 90—95° (KLÜGER, *M.* 26, 889). — Leicht bewegliche Flüssigkeit von stechendem Geruch (K.). Kp: 71—73° (K.). — Reduziert Silberlösung (K.). Wird in wäßr. Lösung durch K_2CO_3 zu Diäthoxy-acetaldol $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CHO$ kondensiert (FRIED, *M.* 27, 1254). Bildet mit gasförmigem Ammoniak eine unbeständige Verbindung (Nadeln, F: 79—81°) (LEUCHS, GEIGER, *B.* 39, 2649). Äthoxyacetaldehyd kondensiert sich mit Formaldehyd bei Gegenwart von Pottasche zu der Verbindung $C_2H_5 \cdot O \cdot C(CH_2 \cdot OH)_2 \cdot CHO$ (KLÜGER, *M.* 26, 885). Gibt mit Acetaldehyd und K_2CO_3 Äthoxy-acetaldol $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CHO$ (EISSLER, POLLAK, *M.* 27, 1134). Kondensation mit Isobutyraldehyd: FRIED, *M.* 27, 1253.

α-Oxy-β.β-dimethoxy-äthan, Glykolaldehyd-dimethylacetal $C_4H_{10}O_3 = CH_2(OH) \cdot CH(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei 2-tägigem Stehen von Glykolaldehyd mit 1%iger methylalkoholischer Salzsäure (E. FISCHER, GIEBE, *B.* 30, 3055). — Flüssig. Kp_{760}: 158—159° (korr.).

α-Oxy-β.β-diäthoxy-äthan, Glykolaldehyd-diäthylacetal $C_6H_{14}O_3 = CH_2(OH) \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Bromacetal bei 12-stündigem Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 160—180° (PINNER, *B.* 5, 150). — *Darst.* Man schüttelt Chloracetal mit wäßr. Kalilauge bei 140° im Autoklaven (P. MAYER, *H.* 38, 149). — Flüssig. Kp: 167°. — Wird durch konz. Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffgas schon bei gewöhnlicher Temperatur völlig zersetzt (PINNER). Zerfällt beim Kochen mit Wasser und einigen Tropfen Salzsäure in Alkohol und Glykolaldehyd (MARCKWALD, ELLINGER, *B.* 25, 2984).

α.α.β-Triäthoxy-äthan, Äthoxyacetaldehyd-diäthylacetal, Äthoxyacetal $C_8H_{18}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus α.β-Dichloräther mit überschüssigem Natriumäthylat bei 150° (LIEBEN, *A.* 146, 196). Aus Chloracetal und Natriumäthylat bei 120° bis 160° (LEUCHS, GEIGER, *B.* 39, 2645; vgl. KLÜGER, *M.* 26, 881; EISSLER, POLLAK, *M.* 27, 1130). Aus Bromacetal und Natriumäthylat bei 160° (PINNER, *B.* 5, 150). Durch längeres Erhitzen von Bromacetal mit Magnesiumpulver auf 100—110°, neben $MgBr_2$ und Äthylvinyloxyd (FREUNDLER, LEDRU, *C. r.* 140, 796; *Bl.* [4] 1, 72). — Flüssig. Kp: 168° (LIEBEN), 164° (PINNER); D^{21}: 0,8924 (L.). — Wird durch starke Säuren völlig zerstört. Mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) entstehen bei 100—130° Äthyljodid, Alkohol und Kohle (L.). Gibt mit angesäuertem Wasser oder in Aceton mit Wasser Äthoxyacetaldehyd (KLÜGER, *M.* 26, 888).

Äthyläther des Glykolaldehyd-hydrochlorids, α-Chlor-β-oxy-diäthyläther $C_4H_9O_2Cl = CH_2(OH) \cdot CHCl \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Kalilauge auf α.β-Dichloräther (ABELJANZ, *A.* 164, 218). — Kp: 151—155°. — Wird durch konz. Schwefelsäure in HCl, Alkohol und Glykolaldehyd gespalten.

β-Chlor-α-oxy-äthan-β-sulfonsäure, Chlor-isäthionsäure $C_2H_5O_4ClS = HO \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot SO_3H$. Über eine Verbindung, welche vielleicht diese Konstitution hat, vgl. bei Umwandlungsprodukten der Äthansulfonsäure Syst. No. 325.

β-Brom-α-oxy-äthan-β-sulfonsäure, Brom-isäthionsäure $C_2H_5O_4BrS = HO \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot SO_3H$. *B.* Bei 3-stündigem Erhitzen einer wäßr. Lösung von Bromäthylensulfosäure $CH_2:CBr \cdot SO_3H$ auf 120° (KOHLER, *Am.* 21, 353). — Wird von Bariumpermanganat zu Brom-sulfoessigsäure, von Ag_2O zu Glykolsäure, von HNO_3 zu Oxalsäure, von $KMnO_4$

zu CO_2, H_2SO_4 und HBr oxydiert. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam und verdünnter Schwefelsäure entsteht Isäthionsäure. Das Kaliumsalz liefert in $CHCl_3$ mit PCl_5 Chlorbromäthansulfochlorid und geht beim Erhitzen auf 225° in das Salz der Dibromdiisäthionsäure (s. u.) über. — $NaC_2H_4O_4BrS+{}^1/_2H_2O$. Konische Aggregate (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol. — $KC_2H_4O_4BrS+{}^1/_2H_2O$. Prismen (aus Wasser).

„**Dibrom-diisäthionsäure**" $C_4H_8O_7Br_2S_2 = O(CH_2\cdot CHBr\cdot SO_3H)_2$. Das Kaliumsalz $O(CH_2\cdot CHBr\cdot SO_3K)_2$ entsteht beim Erhitzen von bromoxyäthansulfonsaurem Kalium (s. o.) auf 225° (K., *Am.* **21**, 355).

Brom-äthionsäure $C_2H_5O_7BrS_2 = CH_2(O\cdot SO_3H)\cdot CHBr\cdot SO_3H$. *B.* Das Bariumsalz entsteht beim Erhitzen von bromäthylensulfonsaurem Barium mit Schwefelsäure auf 75° (Kohler, *Am.* **21**, 364). — $BaC_2H_3O_7BrS_2$. Farblose Platten. Leicht löslich in Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in $BaSO_4$ und Bromisäthionsäure.

Abkömmlinge des Thioglykolaldehyds $CH_2(SH)\cdot CHO$.

Dimethyl-acetalyl-sulfoniumhydroxyd $C_8H_{20}O_3S = (CH_3)_2S(OH)\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. — Chloroplatinat $(C_8H_{19}O_2SCl)_2+PtCl_4$. Gelbe monokline Blätter (Strömholm, *B.* **33**, 838; Aminow, *Z. Kr.* **42**, 380). — Jodid $C_8H_{19}O_2SI$. *B.* Aus Methylthio-acetal $CH_3\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ und Methyljodid (S., *B.* **33**, 838). Schwach rot gefärbte Krystallmasse.

a.a-Diäthoxy-β-äthythio-äthan, Äthylthio-acetal $C_8H_{18}O_2S = C_2H_5\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylmercaptan und Monochloracetal (Autenrieth, *B.* **24**, 162). — Gelbliche Flüssigkeit, mit Wasserdampf flüchtig. Kp: 168—170°.

Methyl-äthyl-acetalyl-sulfoniumhydroxyd $C_9H_{22}O_3S = (CH_3)(C_2H_5)S(OH)\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. — Chloroplatinat $(C_9H_{21}O_2SCl)_2+PtCl_4$. Gelbrote monokline (Aminow, *Z. Kr.* **42**, 380) Krystalle. Die wäßr. Lösung enthält bei 14° 1,80% Salz (Strömholm, *B.* **33**, 838).

Diacetalyl-sulfid $C_{12}H_{26}O_4S = (C_2H_5\cdot O)_2CH\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Chloracetal durch Einwirkung von Na_2S (Clarke, Smiles, *Soc.* **95**, 1000). — *Darst.* Man erwärmt eine klare, wäßr.-alkoholische Lösung von Chloracetal nach Zusatz von mindestens dem Doppelten der berechneten Menge K_2S 9—10 Stunden im Autoklaven auf 130° (E. Fischer, *B.* **42**, 1071). — Schwach riechende, farblose Flüssigkeit, die in flüssiger Luft zu einer amorphen Masse erstarrt (E. F.). Kp_{760}: ca. 280° (korr.) (Zers.) (E. F.); Kp_{12}: 147—148° (C., S.). $D^{17,5}$: 0,9918; $D^{23,5}$: 0,9863; $n_D^{23,5}$: 1,44734 (C., S.). Löslich in Wasser, sehr leicht in organischen Lösungsmitteln. — Wird von 1%iger Salzsäure bei 100° zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst, welche ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung reduziert (E. F.). Gibt beim Einleiten von HCl in die absolut-alkoholische oder -ätherische Lösung Diäthoxythioxan

$$\begin{matrix} & H_2C—S—CH_2 & \\ C_2H_5\cdot O\cdot HC & —O— & CH\cdot O\cdot C_2H_5 \end{matrix}$$

(C., S.). — $C_{12}H_{26}O_4S+HgCl_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 70°. Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol und Aceton (C., S.). — Verbindung mit HgI_2. Krystallinischer Niederschlag. F: 68°. Schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol. Zersetzt sich beim Stehen (C., S.).

Äthyl-diacetalyl-sulfoniumhydroxyd $C_{14}H_{32}O_5S = C_2H_5\cdot S(OH)[CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2]_2$. — Verbindung des Jodids mit Quecksilberjodid $C_{14}H_{31}O_4I_3SHg = C_2H_5\cdot SI[CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2]_2+HgI_2$. *B.* Aus Diacetalylsulfid und C_2H_5I in Gegenwart von HgI_2 (Clarke, Smiles, *Soc.* **95**, 1001). Gelbe Blättchen. F: 43°. Löslich in Alkohol und Aceton, kaum löslich in Äther.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_3H_6O_2$.

1. ***Propanol-(2)-al-(1), β-Oxy-a-oxo-propan, a-Oxy-propionaldehyd, Milchsäurealdehyd*** $C_3H_6O_2 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CHO$. Die feste Form ist bimolekular. In wäßr. Lösung geht sie langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen in die monomolekulare Form über. — *B.* Aus Milchsäurealdehyd-diäthylacetal (s. S. 820) durch 3-tägiges Stehen mit der 10-fachen Menge $n/_{10}$-Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (Wohl, *B.* **41**, 3602; W., Lange, *B.* **41**, 3608); die mit Barytwasser von Schwefelsäure befreite Lösung wird bei 11—12 mm Druck und 30—35° Badtemperatur eingedampft. — Isoliert als dimolekulare Form. Diese krystallisiert (aus Alkohol oder Methylalkohol) in Nadeln, sintert bei 101° und schmilzt erst nach längerem Erhitzen auf 105°. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich in Aceton, warmem Alkohol oder Wasser, sehr wenig oder unlöslich in Äther, Benzol, $CHCl_3$. Geruchlos; schmeckt bitter. Destilliert unter 9 mm Druck zwischen 30° und 70°; das zunächst dünnflüssige Destillat (monomere Form des Aldehyds?) geht bald in ein dickflüssiges Öl über, das nach mehrtägigem Stehen Krystalle der bimolekularen Form ab-

scheidet. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck scheint Acetol zu entstehen. — Die wäßr. Lösung reduziert FEHLINGsche Lösung in der Kälte. Sie färbt sich beim Erwärmen mit Alkalien gelb bis braun. Milchsäurealdehyd gibt mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung das Milchsäurealdehyd-phenylhydrazon und das Methylglyoxal-phenylosazon. Rötet fuchsin-schweflige Säure.

β-Oxy-α.α-diäthoxy-propan, α-Oxy-propionaldehyd-diäthylacetal, Milchsäurealdehyd-diäthylacetal $C_7H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Reduktion von Methylglyoxal-diäthylacetal $CH_3\cdot CO\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ mit Natrium- und Alkohol (WOHL, LANGE, *B.* 41, 3619). — Leicht bewegliche Flüssigkeit von ranzigem Geruch. Kp_{760}: 169° bis 170° (korr.) (Zers.); Kp_{12-13}: 67° (korr.). Mischbar mit wenig kaltem Wasser; beim Erwärmen der Lösung sich wieder abscheidend. — Liefert bei der Spaltung mit verd. Schwefelsäure Milchsäurealdehyd (WOHL, *B.* 41, 3608).

α.β-Bis-n-propyloxy-α-oxy-propan (?) $C_9H_{20}O_3 = CH_3\cdot CH(O\cdot C_3H_7)\cdot CH(OH)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ (?). *B.* Man versetzt eine Lösung von 16,5 g Natrium in 175 g Propylalkohol bei 6—7° allmählich mit 75 g Jod; man neutralisiert mit Weinsäure und fraktioniert schließlich im Vakuum (KESSLER, *J. pr.* [2] 48, 237). — Lichtbrechendes Öl. Kp_{26-28}: 111—114°. — Beim Erhitzen mit Essigsäure entsteht u. a. Propylacetat.

2. ***Propanol-(3)-al-(1), γ-Oxy-α-oxo-propan, β-Oxy-propionaldehyd, „Hydracrylaldehyd"*** $C_3H_6O_2 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Aus Acrolein durch Erhitzen mit 4 Tln. Wasser auf 100° (NEF, *A.* 335, 219). Aus dem β-Oxy-propionaldehyd-diäthylacetal in Aceton durch Einw. von verdünnter Schwefelsäure (WOHL, *B.* 41, 3603). — Ölige Flüssigkeit von scharfem Geruch. Kp_{18}: 90° (N.); Kp_{18}: 75—78° (korr.) (W.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, bedeutend schwerer in Wasser. Verändert sich beim Aufbewahren nach mehreren Tagen. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte, dagegen nicht FEHLINGsche Lösung (W.). Liefert beim Erhitzen mit $KHSO_4$ Acrolein (N.). Einw. von Alkalien auf Hydracrylaldehyd vgl.: MC LEOD, *Am.* 37, 35. Bei Einw. verd. Alkalien auf ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Hydracrylaldehyd und 2 Mol.-Gew, Formaldehyd entsteht ein öliges Reaktionsprodukt, das bei der Reduktion mit Natriumamalgam Pentaerythrit liefert (MC LEOD, *Am.* 37, 37).

α.α.γ-Trimethoxy-propan, β-Methoxy-propionaldehyd-dimethylacetal $C_6H_{14}O_3 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. CLAISEN, *B.* 31, 1014. — *B.* Beim Erhitzen von 1 Vol. Acrolein mit 3 Vol. Methylalkohol und 0,5 Vol. Essigsäure auf 100° (ALSBERG, *J.* 1864, 495). — Kp: 148°. D^0: 0,9483. — Gibt beim Erhitzen mit Wasser auf 160° etwas Acrolein.

α-Oxy-γ.γ-diäthoxy-propan, β-Oxy-propionaldehyd-diäthylacetal $C_7H_{16}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch 1-tägiges Schütteln von 100 g β-Chlorpropionaldehyd-diäthylacetal mit einer Lösung von 40 g Ätznatron in 3 Litern Wasser bei 115° (WOHL, EMMERICH, *B.* 33, 2762). — Öl. Kp_{34}: 118°; Kp_{30}: 98°. — Wird von $KMnO_4$ zu β.β-Diäthoxy-propionsäure oxydiert. Liefert bei Einw. von verdünnter Schwefelsäure in Aceton β-Oxy-propionaldehyd (W., *B.* 41, 3603).

β-Äthoxy-propionaldehyd-diäthylacetal $C_9H_{20}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. CLAISEN, *B.* 31, 1014. — *B.* Bei 5-tägigem Erwärmen von 1 Vol. Acrolein mit 3 Vol. absol. Alkohol auf 50° (NEWBURY, CHAMOT, *Am.* 12, 522; vgl. ALSBERG, *J.* 1864, 495). Beim Zufügen der Lösung von 1,1 Tl. Acrolein in $1^1/_2$ Tln. Alkohol zur stark gekühlten Lösung von 2,8 Tln. salzsaurem Formiminoäther in 3 Tln. Alkohol (CLAISEN, *B.* 31, 1014). — Flüssigkeit von erfrischendem Geruch (CL.). Kp_{760}: 184—186° (geringe Zersetzung); Kp_{16}: 81—82° (CL.); Kp_{11}: 85° (N., CH.). D: 0,893 (CL.); D^0: 0,8959 (N., CH.); D^{15}: 0,8955 (ALSBERG). Schwer löslich in Wasser.

2-Chlor-propanol-(3)-al-(1), β-Chlor-γ-oxy-α-oxo-propan, α-Chlor-β-oxy-propionaldehyd (Glycerinaldehyd-chlorhydrin) $C_3H_5O_2Cl = HO\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CHO$. *B.* Durch $^1/_2$-stündiges Erwärmen seines Diäthylacetals (s. S. 821) mit der 12-fachen Menge $^n/_{10}$-Schwefelsäure (WOHL, NEUBERG, *B.* 33, 3102). — Dickes Öl von punschartigem Geruch, dessen Dämpfe die Schleimhäute äußerst heftig angreifen. Kp_{30}: 118° (geringe Zersetzung). Mischbar mit Alkohol, Äther; löslich in heißem Wasser. Reduziert alkal. Quecksilber- oder ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte.

α-Oxy-β-chlor-γ.γ-dimethoxy-propan, α-Chlor-β-oxy-propionaldehyd-dimethylacetal $C_5H_{11}O_3Cl = HO\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Acrolein-dimethylacetal mit HClO in wäßr. Lösung (WOHL, SCHWEITZER, *B.* 40, 95). — Angenehm riechendes Öl. Kp_{11}: 97—98°. Löslich in ca. 5 Tln. Wasser.

α-Oxy-β-chlor-γ.γ-diäthoxy-propan, α-Chlor-β-oxy-propionaldehyd-diäthylacetal $C_7H_{15}O_3Cl = HO\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. Konstitution: Wohl, Neuberg, *B.* 32, 3492; W., Schweitzer, *B.* 40, 93. — *B.* Aus Acroleindiäthylacetal mit HClO in wäßr. Lösung (W., *B.* 31, 1799; W., Sch., *B.* 40, 94). — Farbloses, ziemlich dickflüssiges Öl. Kp_{22}: 126°; Kp_{11}: 106°. Löslich in Wasser. — Liefert, unter vermindertem Druck über KOH destilliert, Epihydrinaldehydacetal $\underbrace{CH_2—CH}_{O}\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$, beim Kochen mit K_2CO_3-Lösung Glycerinaldehyddiäthylacetal $HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$.

α-Brom-β-äthoxy-propionaldehyd-diäthylacetal $C_9H_{19}O_3Br = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. Zur Konstitution vgl.: Claisen, *B.* 36, 3670. — *B.* Bei 40-stündigem Erhitzen von Acroleindibromid mit der 3-fachen Menge 1%iger alkoholischer Salzsäure auf 100° (E. Fischer, Giebe, *B.* 30, 3056). — Flüssig. Kp_{14}: 103—104° (korr.); D^{15}: 1,185 (E. F., G.). Sehr wenig löslich in Wasser (E. F., G.). — Gibt mit alkoh. Kalilauge β-Äthoxy-acrolein-diäthylacetal (C.).

3. ***Propanol-(1)-on-(2), α-Oxy-β-oxo-propan, Oxy-aceton, Acetylcarbinol, Brenztraubenalkohol, Acetonylalkohol, Acetol*** $C_3H_6O_2 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$. Konstitution: Für die wäßr. Lösung nimmt Kling (*C. r.* 135, 972; 140, 1256; *Bl.* [3] 33, 758; *A. ch.* [8] 5, 510, 535) partielle Tautomerisation zum Halbacetal $CH_3\cdot \underline{C(OH)\cdot CH_2\cdot O}$ an. — *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Kochen von Formaldehydlösung mit Zinkcarbonat (Löb, *C.* 1908 II, 853), ferner mit Zinkstaub oder reduziertem Eisen (Löb, *C.* 1908 II, 1017). Aus racem. α-Brompropionaldehyd beim Erhitzen mit methylalkoholischem Kalium- oder Natriumformiat oder beim Erhitzen mit alkoholischem Kaliumacetat im geschlossenen Rohr auf 100° (Nef, *A.* 335, 249, 265). Durch Erhitzen von racem. Milchsäurealdehyd-acetat bezw. -formiat mit Methylalkohol oder Wasser auf 180° (Nef, *A.* 335, 249, 266), vielleicht auch bei der Destillation von Milchsäurealdehyd unter gewöhnlichem Druck (Wohl, *B.* 41, 3609). Bei der Oxydation von Aceton mittels 2%igen Wasserstoffsuperoxyds in saurer Lösung, neben Acetonsuperoxyd $(C_3H_6O_2)_2$ und Brenztraubensäure (Pastureau, *C. r.* 140, 1592). Beim Kochen von Chlor- oder Bromaceton mit Kalium- oder Natriumformiat und Methylalkohol (Nef, *A.* 335, 260). Aus Acetolformiat (32 g) bei 10-stündigem Erwärmen mit Methylalkohol (55 g) im Druckrohr auf dem Wasserbad (Henry, *R.* 22, 168; Henry, Dewael, *C.* 1902 II, 928). Aus Acetolformiat (1 Tl.) bei 8—10-stündigem Erhitzen mit absolutem Alkohol (1,6 Tl.) auf 4—4,5 Atm. (Kling, *A. ch.* [8] 5, 491). Aus Acetolacetat durch Kochen mit Wasser und Bariumcarbonat (Perkin, *Soc.* 59, 791) oder durch Erhitzen mit Methylalkohol auf 140° (Nef, *A.* 335, 249). Aus α-Chlorallylalkohol $CH_2:CCl\cdot CH_2\cdot OH$ durch Lösen in konz. Schwefelsäure und Destillation der mit Wasser verdünnten Lösung (Henry, *Bl.* [2] 39, 526). Bei der Einw. von Bromwasser auf Propylenglykol im Sonnenlicht (Kling, *C. r.* 129, 219; *A. ch.* [8] 5, 492). Durch Oxydation von Propylenglykol mittels Mycoderma aceti (K., *C. r.* 133, 231; *A. ch.* [8] 5, 495) oder des Sorbosebacteriums (K., *C. r.* 129, 1252; *A. ch.* [8] 5, 494). Aus Glycerin beim Erhitzen auf 450° in bimssteingefüllter Röhre (neben anderen Produkten) (Nef, *A.* 335, 209, 223). Durch Einw. von 2 Mol. Äthylmagnesiumbromid auf 1 Mol. Glycerin-α-monochlorhydrin (Grignard, *C. r.* 141, 45; *A. ch.* [8] 10, 38). Beim Kochen von Tetrabrommethyläthylketon $CH_2Br\cdot CO\cdot CH_2\cdot CBr_3$ mit K_2CO_3-Lösung (Pastureau, *C. r.* 143, 968). Beim Kochen von d-Glykoselösung mit Zinkcarbonat (Löb, *C.* 1908 II, 853) oder Zinkstaub (L., *C.* 1908 II, 1017). — *Darst.* Man kocht Chlor- oder Bromaceton mit 1½ Mol.-Gew. Kaliumformiat, das frei von Wasser und Ameisensäure sein muß, und Methylalkohol 10 Stunden am Rückflußkühler (Nef, *A.* 335, 260). Man kocht Acetolacetat 1 Stunde lang mit 1—2%iger methylalkoholischer Chlorwasserstoffsäure; Ausbeute ca. 65% (Henry, *C.* 1907 I, 1314).

Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit von anfangs süßem, später brennendem Geschmack (Kling, *A. ch.* [8] 5, 496). Erstarrungspunkt: ca. —17°; Kp_{760}: 145—146° (K.). Kp_{760}: 146—147° (Henry, *R.* 22, 170; *C.* 1902 II, 928); Kp_{300}: 105—106° (Perkin, *Soc.* 59, 793); Kp_{150}: 96—97° (P., *Soc.* 59, 792); Kp_{18}: 54° (Nef, *A.* 335, 250). D^{20}_{20}: 1,0824 (frisch destilliert); n_D^{20}: 1,4295 (Kling, *A. ch.* [8] 5, 496). Mischbar mit Wasser, Alkohol und Äther. Mol.-Refraktion: Kling, *C. r.* 140, 1347; *A. ch.* [8] 5, 534. — Zersetzt sich mit der Zeit (K., *A. ch.* [8] 5, 496), kann aber durch Zusatz des gleichen Volums Methylalkohol haltbar gemacht werden (Nef, *A.* 335, 250). Durch Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen bei Abwesenheit von Alkali äquimolekulare Mengen Essigsäure und CO_2, aber keine Spur Oxalsäure; bei Gegenwart von kaustischem Alkali wird dagegen Oxalsäure in mit der Konzentration des Alkalis steigender Menge gebildet, so daß schließlich fast keine Essigsäure mehr entsteht (Denis, *Am.* 38, 574). Acetol reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silber-

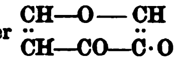
lösung in der Kälte (PERKIN, *Soc.* **59**, 793). Die Oxydation mit FEHLINGscher Lösung, mit Kupfersulfat und Natronlauge, mit Kupfersulfat oder -acetat für sich liefert hauptsächlich racem. Milchsäure (NEF, *A.* **335**, 269; vgl. BREUER, ZINCKE, *B.* **13**, 639); Kupferacetatlösung gibt ferner Methylglyoxal (DENIS, *Am.* **38**, 583). Bei der Einw. von Ag_2O allein oder in Gegenwart von KOH werden quantitativ äquimolekulare Mengen Essig- und Ameisensäure gebildet (D.). HgO wirkt dagegen bei Abwesenheit von KOH überhaupt nicht ein, während bei Gegenwart geringer Mengen Alkali neben kleinen Mengen von Essig- und Ameisensäure als Hauptprodukt racem. Milchsäure entsteht (D., *Am.* **38**, 579; vgl. NEF, *A.* **335**, 276). Über die Abhängigkeit des Verlaufs der Oxydation von der Natur des Oxydationsmittels vgl. ferner: KLING, *C. r.* **139**, 740; *Bl.* [3] **33**, 49; *A. ch.* [8] **5**, 523. Acetol liefert bei der Reduktion mittels 2,5%igen Natrium-Amalgams in alkalischer Lösung in der Hitze und in der Kälte Propylenglykol und Isopropylalkohol, in saurer und neutraler Lösung, im letzteren Fall unter Verwendung von Aluminium-Amalgam, in der Kälte Propylenglykol und Aceton (KLING, *C. r.* **135**, 970; *A. ch.* [8] **5**, 506). Gegenüber wäßr. Alkalien verhält es sich wie eine Pseudosäure (KLING, *A. ch.* [8] **5**, 510). Mit festen Alkalien gibt es unter Wärmeentwicklung ein tiefrotes Harz (NEF, *A.* **335**, 278). Acetol gibt mit Natriumdisulfit eine krystallisierte Doppelverbindung $C_3H_6O_2 + NaHSO_3$ (KLING, *A. ch.* [8] **5**, 500). Mit Hydroxylamin gibt es ein Oxim (NEF, *A.* **335**, 259; vgl. PILOTY, RUFF, *B.* **30**, 2060). Mit Phenylhydrazin liefert es in methylalkoholischer Lösung bei Gegenwart von NaOH und Alkohol sein Phenylhydrazon, in wäßr. Lösung bei Anwesenheit von Essigsäure aber nach längerem Stehen das Osazon $C_{15}H_{16}N_4$ des Methylglyoxals (LAUBMANN, *A.* **243**, 248; NEF, *A.* **335**, 253, 255). Acetol liefert beim 1-stündigen Erhitzen auf dem Wasserbade mit 4—5 Tln. Methylalkohol, der 1—2,5% HCl-Gas gelöst enthält, oder beim 8—9-stündigen Erhitzen mit 2 Tln. Methylalkohol auf 140° den Dimethyläther des dimeren Acetols (Bisacetol-dimethyläther)
$(CH_3)(CH_3\cdot O)C\cdot CH_2\cdot O$
$O\cdot CH_2\cdot C(O\cdot CH_3)(CH_3)$ (s. Syst. No. 2713) (KLING, *C. r.* **138**, 972; *Bl.* [3] **31**, 683; *A. ch.* [8] **5**, 516); desgl. bei Behandlung der methylalkoholischen Lösung mit etwas Ameisensäure oder Essigsäure (NEF, *A.* **335**, 257). Mit Äthylalkohol entsteht aber nur der normale Äther $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$ (KL., *A. ch.* [8] **5**, 523). Acetol gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid ausschließlich Acetolacetat (NEF, *A.* **335**, 268); Geschwindigkeit der Veresterung mit Essigsäure: KLING, *A. ch.* [8] **5**, 497. Die Einw. von $C_2H_5\cdot MgI$ auf Acetol führt zu dem Glykol $(CH_3)(C_2H_5)C(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ (KLING, *C. r.* **137**, 757; *Bl.* [3] **31**, 16; *A. ch.* [8] **5**, 500).

Bei der Auflösung von frisch rektifiziertem Acetol in Wasser bilden sich intermediär die Hydrate (durch Viscositätsbestimmungen ermittelt) $C_3H_6O_2 + H_2O$, $C_3H_6O_2 + 2H_2O$, $C_3H_6O_2 + 4H_2O$ (?) und $2C_3H_6O_2 + 11H_2O$ (?) (KLING, *C. r.* **140**, 1040; *Bl.* [3] **33**, 756; *A. ch.* [8] **5**, 502).

Methyläther des Acetols, α-Methoxy-β-oxo-propan, Methoxy-aceton, Acetylcarbinol-methyläther, Methyl-acetonyl-äther $C_4H_8O_2 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man behandelt Propargylmethyläther $CH:C\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$ mit $HgCl_2$ bei Gegenwart von Wasser und kocht den gebildeten Niederschlag (vgl. BILTZ, MUMM, *B.* **37**, 4417) mit überschüssiger 5%iger Chlorwasserstoffsäure (LEONARDI, DE FRANCHIS, *G.* **33** I, 319), oder man erhitzt Propargylmethyläther mit $HgBr_2$ und Wasser (HENRY, *C. r.* **138**, 971; *C.* **1904** II, 302; *R.* **23**, 347). Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Methoxyacetonitril und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit verdünnter Schwefelsäure (D. GAUTHIER, *A. ch.* [8] **16**, 318). — Farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, sich am Licht allmählich braun färbend. Kp_{758}: 114° (GAUTHIER), 118° (HENRY). D^{20}: 0,9570 (H.). Mischbar mit Wasser, löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung (L., DE F.; H.).

Bisacetol-dimethyläther $C_8H_{16}O_4 =$ $CH_3\cdot C(O\cdot CH_3)—O—CH_2$
$CH_2———O—C(O\cdot CH_3)\cdot CH_3$ s. Syst. No. 2713.

Äthyläther des Acetols, α-Äthoxy-β-oxo-propan, Äthoxy-aceton $C_5H_{10}O_2 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Propargyläthyläther durch Erhitzen mit $HgBr_2$ und Wasser (HENRY, *C. r.* **93**, 422). Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Äthoxyacetonitril und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit verdünnter Schwefelsäure (BÉHAL, SOMMELET, *C. r.* **138**, 91; S., *A. ch.* [8] **9**, 515; *Bl.* [4] **1**, 385; GAUTHIER, *A. ch.* [8] **16**, 318). Beim Erhitzen von Glycidäthyläther auf 450° in bimssteingefüllter Röhre (neben anderen Produkten) (NEF, *A.* **335**, 240). Durch Kochen von Äthoxy-acetessigester $CH_3\cdot CO\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$ mit verdünnter Salzsäure (FITTIG, ERLENBACH, *B.* **21**, 2138, 2648; *A.* **269**, 22). Aus Äthyläthermekonsäurediäthylester $C_2H_5\cdot O\cdot OC\cdot C — O — C\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$
$CH—CO—C\cdot O\cdot C_2H_5$ durch Kochen mit Barytwasser (PERATONER, *Ch. Z.* **21**, 40). Aus Äthylätherkomensäure durch Behandlung mit

Alkali (OLIVERI-TORTORICI, *G.* 30 II, 20). Aus Pyromekonsäureäthyläther  durch Erwärmen mit Kalk und Wasser (OLIVERI-TORTORICI, *G.* 32 I, 59). — *Darst.* Man schüttelt je 10 g Propargyläthyläther mit 2,5 Liter kaltgesättigter $HgCl_2$-Lösung und destilliert den abfiltrierten und gewaschenen Niederschlag (vgl. dazu BILTZ, MUMM, *B.* 37, 4417) mit 5%iger Salzsäure (PERATONER, *G.* 24 II, 41). — Flüssigkeit. Kp_{760}: 128° (SOMMELET, *A. ch.* [8] 9, 516; *Bl.* [4] 1, 385); $Kp_{758,5}$: 129° (PERATONER, *G.* 24 II, 43); Kp_{722}: 126° (GAUTHIER, *A. ch.* [8] 16, 319); Kp: 128° (FITTIG, ERLENBACH, *B.* 21, 2138; *A.* 269, 22). D^0: 0,9562; D^{18}: 0,8497 (PERATONER, *G.* 24 II, 43); $D^{21,7}$: 0,9204 (FITTIG, ERLENBACH, *A.* 269, 22). Mischbar mit Wasser. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung und scheidet aus Kupferacetatlösung Kupferoxydul ab. Oxydation mit Dichromatmischung liefert Essigsäure, CO_2 und etwas Ameisensäure (F., E.). Natriumamalgam reduziert in schwach saurer Lösung zu Aceton und Alkohol (F., E.). Gibt mit Natriumdisulfit die Verbindung $C_5H_{10}O_2 + NaHSO_3$ (PERATONER, *G.* 24 II, 43; F., E., *A.* 269, 23). Liefert bei der Einw. von Hexylmagnesiumbromid die Verbindung $CH_3\cdot C(OH)(C_6H_{13})\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$ (BÉHAL, SOMMELET, *C. r.* 138, 91). — Nachweis des Acetoläthyläthers (noch in Lösungen 1:1000) mittels seines Nitrophenylhydrazons: LEONARDI, DE FRANCHIS, *G.* 33 I, 316.

Acetol-n-propyläther $C_6H_{12}O_2 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_3H_7$. *B.* Aus Propargyl-n-propyläther durch Erhitzen mit $HgBr_2$ und H_2O (HENRY, *C.* 1902 II, 1403). Aus n-Propyloxyacetonitril durch Behandlung mit Methylmagnesiumjodid und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit verdünnter Schwefelsäure (GAUTHIER, *A. ch.* [8] 16, 318). — Kp_{722}: 145° (G.); Kp: 146° (H.).

Acetol-isobutyläther $C_7H_{14}O_2 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man behandelt Isobutyloxyacetonitril mit $CH_3\cdot MgI$ und zersetzt das Reaktionsprodukt mit verdünnter Schwefelsäure (GAUTHIER, *A. ch.* [8] 16, 319). — Flüssig. Kp_{730}: 157°.

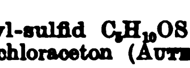
Acetol-isoamyläther $C_8H_{16}O_2 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man behandelt Isoamyloxyacetonitril mit $CH_3\cdot MgI$ und zersetzt das Reaktionsprodukt mit verdünnter Schwefelsäure (GAUTHIER, *A. ch.* [8] 16, 319). — Flüssig. Kp_{730}: 179—181°. Sehr wenig löslich in Wasser.

Eine Verbindung von angeblich gleicher Konstitution (Kp_{16}: 140—142°) soll durch Behandlung eines Gemisches von Aceton und Isoamylnitrit mit alkoh. Chlorwasserstoffsäure entstehen (KISSEL, Ж. 32, 410; *C.* 1900 II, 721), konnte aber von GAUTHIER (*A. ch.* [8] 16, 320) nicht erhalten werden.

Propanol-(1)-oxim-(2), Oxyacetoxim, Acetylcarbinol-oxim, Acetol-oxim $C_3H_7O_2N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei der Oxydation von 2-Hydroxylamino-2-methylpropandiol-(1.3) $(HO\cdot CH_2)_2C(CH_3)\cdot NH\cdot OH$ mit HgO (PILOTY, RUFF, *B.* 30, 2059). Durch Oximierung von Acetylcarbinol (P., R., *B.* 30, 2060). — Prismen aus $CHCl_3$. F: 71° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, ziemlich schwer in Benzol. — Liefert mit Phenylhydrazin Methylglyoxalosazon $C_{15}H_{16}N_4$.

Äthoxy-acetoxim, Acetoläthyläther-oxim $C_5H_{11}O_2N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetoläthyläther mit Hydroxylamin (PERATONER, *G.* 24 II, 44). — Flüssig. Kp: 188°. Löslich in Wasser.

3-Chlor-propanol-(1)-on-(2), γ-Chlor-α-oxy-β-oxo-propan, α-Chlor-α'-oxy-aceton $C_3H_5O_2Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Allylen und 1%iger, in konz. Glaubersalzlösung gelöster HOCl, neben anderen Produkten (SMIRNOW, Ж. 35, 865; *C.* 1904 I, 576). — F: 74°. Zersetzlich; nur in verdünnten Lösungen beständig. Reduziert in der Kälte FEHLINGsche Lösung. Gibt Krystalle mit Natriumdisulfitlösung.

3.3.3-Tribrom-propanol-(1)-on-(2), γ.γ.γ-Tribrom-α-oxy-β-oxo-propan $C_3H_3O_2Br_3 = CBr_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Tl. Bromtetronsäure  mit 6 Tln. Wasser und 2 Tln. Brom (WOLFF, SCHWABE, *A.* 291, 240). Aus Bromtetronsäure und N_2O_3 in Eisessig, neben Oxalsäure und Dibromdinitromethan (?) (W., SCH., *A.* 291, 247). Aus Dibromtetronsäure beim Stehen an der Luft (W., SCH., *A.* 291, 238). — Glänzende Blättchen (aus Aceton). F: 174° (Zersetzung). Schwer löslich in Wasser, Äther, Benzol, Methylalkohol und Aceton. — Zerfällt beim Kochen mit Kalkwasser in $CHBr_3$ und Glykolsäure.

α-Äthylthio-β-oxo-propan, Äthylthio-aceton, Äthyl-acetonyl-sulfid $C_5H_{10}OS = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natriumäthylmercaptan und Monochloraceton (AUTEN-

RIETH, *B.* 24, 165). — Öl. Kp: 170—172°. Gibt ein Phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 55—57°.

a-Äthylsulfon-*β*-oxo-propan, Äthylsulfon-aceton $C_5H_{10}O_3S = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chloraceton und $C_2H_5\cdot SO_2Na$ (OTTO, TRÖGER, *B.* 24, 868). — Öl. Mischbar mit Wasser, Alkohol und Benzol, schwerer löslich in Äther. — $KMnO_4$ oxydiert zu Äthansulfonsäure, Essigsäure und CO_2. Reduktion mit Zink und Salzsäure liefert Mercaptan. Gibt eine Verbindung mit Natriumdisulfit und ein Oxim (F: 101°). Kalilauge spaltet in Methyläthylsulfon, $CH_3\cdot SO_2\cdot C_2H_5$ und Essigsäure.

a.β.β-Tris-äthylthio-propan, Äthylthio-aceton-diäthylmercaptol $C_9H_{20}S_3 = CH_3\cdot C(S\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Äthylthio-aceton und 2 Mol.-Gew. Äthylmercaptan (AUTENRIETH, *B.* 24, 167). — Öl. Destilliert auch im Vakuum nicht ohne Zersetzung. $KMnO_4$ oxydiert zu Äthylsulfonsulfonal (s. u.).

a.β.β-Tris-äthylsulfon-propan, Äthylsulfon-sulfonal $C_9H_{20}O_6S_3 = CH_3\cdot C(SO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man schüttelt Monochloraceton heftig mit überschüssigem Äthylmercaptan und konz. Salzsäure und oxydiert das gebildete Produkt mit angesäuerter Kaliumpermanganatlösung (STUFFER, *B.* 23, 3239). Man oxydiert Äthylthio-aceton-diäthylmercaptol mit $KMnO_4$ (AUTENRIETH, *B.* 24, 168). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 137° (ST.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Unlöslich in kalter Kalilauge; beim Erwärmen der Lösung wird Äthansulfinsäure abgespalten (ST.).

Diacetonylselenid-chlorid, „Dichlorseleno-aceton" $C_6H_{10}O_2Cl_2Se = (CH_3\cdot CO\cdot CH_2)_2SeCl_2$. *B.* Aus Aceton und $SeCl_4$ in ätherischer Lösung (MICHAELIS, KUNCKELL, *B.* 30, 2826). — Weiße Nadeln (aus Äther). F: 82°. Schwer löslich in Äther. Zersetzt sich schnell beim Aufbewahren. Greift die Schleimhäute heftig an.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_4H_8O_2$.

1. *Butanol-(3)-al-(1), γ-Oxy-a-oxo-butan, β-Oxy-butyraldehyd, Acetaldol, Aldol* $C_4H_8O_2 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CHO$. Mol.-Gew.: L. KOHN, *M.* 21, 80. — *B.* Aus Acetaldehyd durch Einw. von Salzsäure (WURTZ, *C. r.* 74, 1361; *Bl.* [2] 17, 436; *C. r.* 92, 1438). Beim Erhitzen von Acetaldehyd mit Wasser und etwas $ZnCl_2$ oder mit wäßr. Lösungen alkalisch reagierender Salze (MICHAEL, A. KOPP, *Am.* 5, 184). Entsteht auch bei der Einw. von trockner Pottasche (MICHAEL, A. KOPP, *Am.* 5, 188) oder von trockner Soda (HALPERN, *M.* 22, 61) auf Acetaldehyd. Bei der Einw. von Aluminiumäthylat auf Acetaldehyd, neben anderen Verbindungen (TISCHTSCHENKO, Ж. 38, 398; *C.* 1906 II, 1309). Bei 3-stündigem Stehen eines bei 0° bereiteten Gemisches aus 1 Tl. Crotonaldehyd, 2 Tln. Wasser und 2 Tln. Salzsäure bei 25° am Lichte (WURTZ, *Bl.* [2] 42, 286). — *Darst.* In 200 g Wasser von 0° werden allmählich 100 g frisch aus Paraldehyd dargestellter Acetaldehyd eingetragen; unter gutem Umrühren läßt man nach dem Abkühlen auf —12° langsam eine Lösung von 2,5 g KCN in 100 g Wasser zufließen, worauf man ca. 30 Stunden in der Kälte stehen läßt. Zur Erleichterung des nachfolgenden Ausätherns gibt man pulveriges NaCl zu; man schüttelt dann viermal mit Äther aus, trocknet die ätherische Lösung durch $CaCl_2$, destilliert den Äther ab und rektifiziert schließlich den Ätherrückstand unter 20 mm Druck (Ausbeute 40—45% der Theorie) (CLAISEN, *A.* 306, 323). — Man bringt in einen Kolben von 1500 ccm Fassungsvermögen je 200 g Äther und Acetaldehyd, welche zuvor auf 0° abgekühlt worden sind, und versetzt das Gemisch unter fortwährendem, kräftigem Schütteln nach und nach mit 75—80 ccm kalter, etwa 15%iger Natriumsulfitlösung unter Vermeidung einer Temperatursteigerung über 10°. Nach beendigtem Sulfitzusatz läßt man die Temperatur zunächst auf 25—28° steigen, hält sie dort 5—10 Minuten lang und steigert sie schließlich auf 30—32°, ohne das Schütteln zu unterbrechen, womit die Kondensation beendigt ist. Man trennt die wäßr. Schicht ab, schüttelt sie mit dem gleichen Vol. Äther aus, wäscht die vereinigten ätherischen Flüssigkeiten mit etwas gesättigter $NaHCO_3$-Lösung, trocknet sie über $CaCl_2$ und destilliert den Äther bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur ab (Ausbeute 48—50%) (GRIGNARD, REIF, *Bl.* [4] 1, 114; vgl. SEYEWETZ, BARDIN, *C. r.* 141, 260; *Bl.* [3] 33, 1313). — Man behandelt eine Lösung von 47 g Acetaldehyd in 20 g Wasser mit 2 g Pottasche, die in der kleinstmöglichen Menge Wasser gelöst sind, eine halbe Stunde unterhalb 10°, dann 18 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur und schüttelt darauf dreimal mit Äther aus (ORNDORFF, NEWBURY, *M.* 13, 516; MC LEOD, *Am.* 37, 29; vgl. dazu: NOWAK, *M.* 22, 1140; FRANKE, M. KOHN, *M.* 27, 1107).

Farblose dicke Flüssigkeit (WURTZ, *C. r.* 74, 1362). Kp_{20}: 83° (CLAISEN, *A.* 306, 323); Kp_{16}: 77° (L. KOHN, *M.* 21, 90). D^0: 1,1208; D^{16}: 1,1094; $D^{49,5}$: 1,0819 (WURTZ, *C. r.* 74, 1362; *Bl.* [2] 17, 437). Mit Wasser und Alkohol mischbar, löslich in Äther (WURTZ, *C. r.* 74, 1362; *Bl.* [2] 17, 437). Molekulare Verbrennungswärme (flüssig): 546,858 Cal. (LUGININ, *C. r.* 101, 1063). Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] 8, 326. — Aldol

wird beim Stehen unter Wärmeentwicklung zähflüssig (WURTZ, *C. r.* **76**, 1166; **83**, 255; vgl. L. KOHN, *M.* **21**, 80; NOWAK, *M.* **22**, 1140), indem es sich zu Paraldol (s. u.) polymerisiert, das nach einigen Tagen, oft auch erst Wochen, auskrystallisiert (WURTZ, *C. r.* **83**, 255, 1259; NOWAK, *M.* **22**, 1140). Bei 84—85° zersetzt sich Aldol zu Crotonaldehyd und Wasser (GRIGNARD, REIF, *Bl.* [4] **1**, 116). Beim Erhitzen auf 125° und nachfolgender Fraktionierung im Vakuum erhält man Isodialdan (S. 826) (WURTZ; vgl. LOBRY DE BRUYN, *Bl.* [2] **42**, 164). Bei ca. 140°, besser bei 170°, entstehen aus Aldol neben Crotonaldehyd auch Acetaldehyd und eine Verbindung $C_4H_6O_2$ (s. u.) (WURTZ, *C. r.* **87**, 45; **97**, 1525). Crotonaldehyd bildet sich weiter z. B. auch durch Einw. von Eisessig auf Aldol (WURTZ, *C. r.* **74**, 1363). Einw. der dunklen elektrischen Entladung auf Aldol in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 676. Aldol reduziert ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung (WURTZ, *C. r.* **74**, 1362). Bei der Oxydation mit feuchtem Silberoxyd liefert es β-Oxybuttersäure (WURTZ, *C. r.* **76**, 1167). Durch Aluminiumamalgam wird es zu β-Butylenglykol reduziert (HALPERN, *M.* **22**, 63; vgl. WURTZ, *C. r.* **76**, 1169). Durch Einw. von Chlorwasserstoff bei —10° entsteht eine Verbindung (β-Chlorbutyraldehyd ?), die mit Silberoxyd behandelt Crotonaldehyd liefert (WURTZ, *C. r.* **76**, 1170). Schüttelt man Aldol mit 6 Tln. Schwefelsäure (D: 1,32), so scheiden sich flockige Kondensationsprodukte aus (LOBRY DE BRUYN, *Bl.* [2] **42**, 164). Verhalten gegen Wasser, verdünnte Alkalien und Säuren: MC LEOD, *Am.* **37**, 28; Einw. von K_2CO_3 in wäßr. Lösung: RAPER, *Soc.* **91**, 1833. Aldol gibt mit NH_3-Gas in ätherischer Lösung Aldol-ammoniak (S. 826) (WURTZ, *C. r.* **76**, 1168), mit Ammoniak auf 140° erhitzt Tricrotylidentetramin (S. 730) in geringer Menge (W., *C. r.* **88**, 1154). Durch Behandlung der ätherischen Aldollösung mit molekularen Mengen KCN und konz. Salzsäure bei —5° bis 0° entsteht α.γ-Dioxyvaleriansäurenitril (FITTIG, LEPÈRE, *A.* **334**, 85) neben Isodialdan, das auch bei 2-monatigem Stehen von Aldol mit Blausäure gebildet wird (vgl. LOBRY DE BRUYN, *Bl.* [2] **42**, 163). Erhitzt man Aldol mit Essigsäureanhydrid auf 100°, so entstehen Aldolmonoacetat und Crotonaldehyddiacetat (?) (WURTZ, *C. r.* **74**, 1363). Kondensation von Aldol mit Malonsäure: RIEDEL, *A.* **361**, 90. Durch Einw. von Anilin auf Aldol in ätherischer Lösung wird Aldolanil $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot C_6H_5$ gebildet (Syst. No. 1604) (v. MILLER, PLÖCHL, MÜNCH, *B.* **27**, 1292). Beim Erhitzen von Aldol mit 2 Mol.-Gew. Anilin entsteht das bei 126° schmelzende 1.3-Dianilinobuten-(1) $CH_3\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot CH:CH\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1662) (EIBNER, *A.* **318**, 87). Mit Phenylhydrazin kondensiert sich Aldol zu 1-Phenyl-5-methyl-pyrazolin (TRENER, *M.* **21**, 1111).

Paraldol $C_8H_{16}O_4 = (C_4H_8O_2)_2$. Mol.-Gew.: L. KOHN, *M.* **21**, 82, 91; NOWAK, *M.* **22**, 1142. — *B.* Aus Aldol bei mehrtägigem oder -wöchigem Stehen unter Wärmeentwicklung (WURTZ, *C. r.* **76**, 1166; **83**, 255); man wäscht die abgeschiedenen Krystalle mit Äther. — Trikline (FRIEDEL, *C. r.* **83**, 256) Prismen, in unreinem Zustande zähflüssig (L. KOHN, *M.* **21**, 88; NOWAK, *M.* **22**, 1140). F: 80—90° (WURTZ, *C. r.* **83**, 255), 82° (HALPERN, *M.* **22**, 60), 90° (NOWAK, *M.* **22**, 1142). Siedet im Vakuum bei 90—100° (W., *C. r.* **83**, 255). Leicht löslich in Wasser; löslich in 3,8 Tln. Alkohol (99%) bei 25°, in 20 Tln. Äther bei 23° (W., *C. r.* **83**, 255). Sublimiert unter 1—2 mm Druck bei ca. 73°, ohne zu schmelzen (N., *M.* **22**, 1145). Geht bei der Destillation im Vakuum wieder in Aldol über (KOHN, *M.* **21**, 81). Liefert beim Erhitzen auf 170° die Verbindung $C_4H_6O_2$ (s. u.) (WURTZ, *C. r.* **97**, 1525). — Oxydation mit Silberoxyd gibt β-Oxybuttersäure (W., *C. r.* **83**, 256). Die Reduktion mit Aluminiumamalgam führt zum β-Butylenglykol (HALPERN, *M.* **22**, 63). Beim Erhitzen von Paraldol mit Anilin entsteht das bei 126° schmelzende 1.3-Dianilinobuten-(1) (Syst. No. 1662) (EIBNER, *A.* **318**, 88).

Verbindung $C_4H_6O_2$. *B.* Bei 4—5-stündigem Erhitzen von Aldol, oder besser von Paraldol, auf 170° (WURTZ, *C. r.* **97**, 1525). Man destilliert das Produkt und schüttelt das bei 260—270° Übergehende mit Wasser; die wäßr. Lösung wird durch Ausschütteln mit Äther gereinigt, dann im Vakuum verdunstet und schließlich destilliert. — Flüssig. Kp_{15}: 170°. D^0: 1,0941—1,0953 bei 0°. — Wird durch Reduktionsmittel in β-Butylenglykol umgewandelt.

Dialdan $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot\overline{CH\cdot CH_2\cdot CH}\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CHO$ (?) (O-Brücke zwischen den beiden CH). Zur Konstitution vgl.: WURTZ, *C. r.* **92**, 1373. — *B.* Aus einem Gemisch von Aldehyd, H_2O und HCl bei längerem Stehen (WURTZ, *C. r.* **83**, 1259; *Bl.* [2] **28**, 169). Man verdünnt das stark gefärbte Gemenge mit Wasser und neutralisiert mit Soda; erst fällt ein schwarzes Öl, dann eine braune, halbfeste Masse aus, die man abpreßt und aus Wasser umkrystallisiert. — Krystalle; F: 139—140°. Destilliert im Vakuum. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heißem, sehr leicht in kochendem Alkohol. 100 Tle. Äther lösen bei 22° 0,87 Tle. — Reduziert Silberlösung. Permanganat oxydiert zu Dialdansäure. Mit Natriumamalgam entsteht Dialdanalkohol. Gibt mit NH_3 die Verbindung $C_{16}H_{26}O_3N_2$ (s. S. 826) (W., *C. r.* **91**, 1030).

Dialdanalkohol $C_8H_{16}O_3 = CH_3\cdot\overline{CH\cdot CH_2\cdot CH}\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (?) (O-Brücke zwischen den beiden CH). *B.* Beim Behandeln von Dialdan $C_8H_{14}O_3$ mit Natriumamalgam (WURTZ, *C. r.* **92**, 1371; vgl.

C. r. 83, 1261; *Bl.* [2] 28, 169). — F: 49—53°; Kp_{16}: 162—165°. Wird von HNO_3 heftig oxydiert. Reduziert nicht ammoniakalische Silberlösung. — Das Diacetat $C_8H_{14}(C_2H_3O)_2O_3$ zeigt den Kp_{30}: 158—160°.

Dialdansäure $C_8H_{14}O_4 = CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (mit O-Brücke zwischen den beiden CH) (?). *B.* Aus Dialdan und Kaliumpermanganatlösung (Wurtz, *C. r.* 83, 1262; *Bl.* [2] 28, 170). — Krystalle. F: 80°; Kp_{20}: 198°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, löslich in Äther. — $NaC_8H_{13}O_4$. Tafeln, löslich in Wasser und Alkohol. — $KC_8H_{13}O_4$. Zerfließliche Krystalle, löslich in Alkohol. — $Ca(C_8H_{13}O_4)_2$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_8H_{13}O_4)_2$. Glasige Masse, löslich in Alkohol. — $AgC_8H_{13}O_4$. Krystallinischer Niederschlag, löslich in siedendem Wasser.

Verbindung $C_{16}H_{28}O_3N_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Dialdan mit wäßr. Ammoniak im Rohr auf 100° (Wurtz, *C. r.* 91, 1030). Die ammoniakalische Lösung wird verdunstet und das ausgeschiedene Harz aus Äther umkrystallisiert. — Schüppchen, deren Lösung bitter schmeckt und alkalisch reagiert. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Die wäßr. Lösung scheidet nach einiger Zeit eine amorphe, unlösliche isomere Verbindung aus. Kocht man die wäßr. Lösung, so koaguliert sie; der entstandene Niederschlag löst sich aber wieder beim Erkalten. — $C_{16}H_{28}O_3N_2 + 2HCl$. Wird durch Einleiten von HCl in eine ätherische Lösung der Base bereitet. Gelbliche Masse. Sehr zerfließlich.

Isodialdan, Tetraldan $C_{16}H_{28}O_6$. *B.* Beim Erhitzen von Aldol auf 125° (Wurtz; vgl. Lobry de Bruyn, *Bl.* [2] 42, 164). Bei 2-monatigem Stehen von 1 Vol. Aldol mit 2 Vol. wasserfreier Blausäure (Lobry de Bruyn, *Bl.* [2] 42, 163, 164; L. de Br., Bijl, *R.* 19, 173). — Krystalle (aus Äther). F: 112—113° (L. de Br., B.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther, Alkohol, schwer in Aceton und Ligroin. — Reduziert Fehlingsche Lösung erst nach dem Kochen mit verdünnten Säuren. Zeigt keine Aldehydreaktion, keine Alkoholreaktion und keine Reaktionen auf doppelte Bindung (L. de Br., B.).

Diäthylacetal des Aldols, β-Oxy-butyraldehyd-diäthylacetal, γ-Oxy-α.α-diäthoxy-butan $C_8H_{18}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch 40-stündiges Schütteln von β-Chlor-butyracetal mit ⁵/₄ der berechneten Menge Natriumhydroxyd in 30 Tln. Wasser bei 112—115° (Wohl, Frank, *B.* 35, 1909). — Leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp_{760}: 190—195°; Kp_{12}: 75—81°. Löslich in ca. 5 Tln. Wasser; leicht löslich in Alkohol, Äther.

α.α.γ-Tri-äthoxy-butan, β-Äthoxy-butyraldehyd-diäthylacetal $C_{10}H_{22}O_3 = CH_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. Claisen, *B.* 31, 1015. — *B.* Aus Crotonaldehyd und salzsaurem Formiminoäther in stark gekühltem Alkohol (Claisen, *B.* 31, 1015). Bei 6-tägigem Erhitzen von 60 g Crotonaldehyd mit 120 g absol. Alkohol und 30 g $ZnCl_2$ auf 50° (Newbury, Calkin, *Am.* 12, 524). — Flüssigkeit von umbelliferonähnlichem Geruch. Kp: 190°; Kp_{150}: 88—90° (N., C.); Kp_{14}: 73—74° (Cl.). D^0: 0,8825 (N., C.). Schwer löslich in Wasser (Cl.).

Aldolammoniak $C_4H_{11}O_2N = C_4H_8O_2 + NH_3$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine ätherische Aldollösung (Wurtz, *C. r.* 76, 1168). — Sirup. Löslich in Wasser. Verharzt beim Aufbewahren im Vakuum. — Destilliert man Aldolammoniak in einem Strome von Ammoniak, so erhält man 2-Methyl-5-äthylpyridin $C_8H_{11}N$, die Basen $C_8H_{13}ON$ (Kp_{30}: 155—160°), $C_8H_{15}O_2N$ (Kp_{30}: 170—180°) und eine kleine Menge einer Base vom Siedepunkt 215—220°. Die beiden Basen $C_8H_{13}ON$ und $C_8H_{15}O_2N$ verlieren bei 250° Wasser (W., *Bl.* [2] 31, 433).

α.α-Dichlor-β-äthoxy-butyraldehyd-äthyl-halbacetal, α.α-Dichlor-β-äthoxy-butyraldehyd-Alkoholat $C_8H_{16}O_3Cl_2 = CH_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CCl_2\cdot CH(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Neben Trichlorbutyracetal bei dem Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende alkoh. Lösung des Butyrchloralalkoholats $CH_3\cdot CHCl\cdot CCl_2\cdot CH(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$ (Freundler, *Bl.* [4] 1, 201). — Liefert bei der Behandlung mit verdünnter Kalilauge α.α-Dichlor-β-äthoxy-propan.

2. ***Butanol-(1)-on-(2), α-Oxy-β-oxo-butan, Propionylcarbinol, Äthylketol*** $C_4H_8O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$ bezw. $CH_3\cdot CH_2\cdot C(OH)\cdot CH_2$ (mit O-Brücke zwischen C(OH) und CH_2). Für die wäßr. Lösung ist nach Kling (*C. r.* 140, 1346; *A. ch.* [8] 5, 546, 547; *Bl.* [3] 35, 211, 213) die sauer reagierende Form $C_2H_5\cdot C(OH)\cdot CH_2\cdot O$ (mit Ringschluß zwischen C(OH) und O) anzunehmen, während im wasserfreien Zustand anscheinend ein Gemisch der beiden tautomeren Formen vorliegt. — *B.* Bei 8—10-stündigem Erhitzen

seines Formiats mit Methylalkohol auf 100° (KLING, *C. r.* **140**, 1345; *A. ch.* [8] **5**, 542; *Bl.* [3] **35**, 209). Durch Verseifung seines Acetats (HENRY, *C.* **1900** I, 1123; VAN REYMENANT, *C.* **1901** I, 95). Durch Verseifung von Chlormethyläthylketon $C_2H_5\cdot CO\cdot CH_2Cl$ (KLING, *C. r.* **140**, 313; *Bl.* [3] **33**, 326). Beim Erhitzen von Tetrinsäure mit der 6-fachen Menge Wasser auf 205° (neben wenig einer polymeren Verbindung vom Siedepunkt 170—195°) (WOLFF, *A.* **288**, 19). — Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 160° (H., VAN R.); Kp_{760}: 153—154° (K.); Kp_{761}: 155—156° (W.); Kp_{20}: 79—80° (K.). D_{14}^{14}: 1,0365 (K.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. $n_D^{14,5}$: 1,4315 (K.). Mol.-Refr.: KLING. — Reduziert FEHLINGsche Lösung (K.). Die Oxydation des Propionylcarbinols mit $KMnO_4 + H_2SO_4$ liefert CO_2 und Propionsäure (W.). Die Oxydation in siedender wäßr. Lösung mit $Cu(OH)_2$ gibt α-Oxybuttersäure (K.). Wird durch Natrium- oder Aluminium-Amalgam zu Butanon, Butanol-(2) und Butan-diol-(1.2) reduziert (K.). Liefert mit Hydroxylamin ein Oxim, mit Natriumdisulfit eine Doppelverbindung (s. u.) (K.). Bildet mit Semicarbazid in wäßr. Lösung die Verbindung $C_2H_5\cdot C(\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2$ (mit O-Brücke zwischen C und CH_2) (Syst. No. 2652), in absolut-alkoholischer Lösung das Semicarbazon $C_2H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot OH$ (Syst. No. 209) (K.).

Methyläther, α-Methoxy-β-oxo-butan $C_5H_{10}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Methoxyacetonitril und C_2H_5MgI bei nachfolgender Zersetzung des Reaktionsproduktes mit verdünnter Schwefelsäure (GAUTHIER, *A. ch.* [8] **16**, 320). — Kp_{759}: 130—131°.

Äthyläther, α-Äthoxy-β-oxo-butan $C_6H_{12}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthoxyacetonitril und C_2H_5MgI bei nachfolgender Zersetzung des Reaktionsprodukts mit verdünnter Schwefelsäure (BÉHAL, SOMMELET, *C. r.* **138**, 91; S., *A. ch.* [8] **9**, 518; *Bl.* [4] **1**, 387). — Farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft rasch gelb färbt. Kp_{764}: 146°; Kp_{22}: 62,5°; Kp_{24}: 55°. D^{0}_{4}: 0,914 (S.). Ziemlich löslich in Wasser (S.). — Liefert bei der Einw. von Propylmagnesiumbromid die Verbindung $(C_3H_7)(C_2H_5)\cdot C(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$ (B., S.).

Natriumdisulfit-Verbindung des Propionylcarbinols $NaC_4H_9O_5S = CH_3\cdot CH_2\cdot C(SO_3Na)(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Propionylcarbinol und Natriumdisulfit (KLING, *C. r.* **140**, 1345; *A. ch.* [8] **5**, 544; *Bl.* [3] **35**, 210). — Krystalle.

Butanol-(1)-oxim-(2), Propionylcarbinol-oxim $C_4H_9O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Propionylcarbinol und Hydroxylamin in wäßr. Lösung (KLING, *C. r.* **140**, 1345; *A. ch.* [8] **5**, 543; *Bl.* [3] **35**, 209). — Krystalle (aus Chloroform). F: 60—61°.

3.3-Dibrom-butanol-(1)-on-(2), [α.α-Dibrom-propionyl]-carbinol $C_4H_6O_2Br_2 = CH_3\cdot CBr_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von Brom in die heiße Lösung von Bromtetrinsäure $\begin{matrix} CO{-}CH_2 \\ | \\ CH_3\cdot CBr{-}CO \end{matrix}\!>\!O$ (dargestellt aus 9 g Tetrinsäure, suspendiert in 80 g Wasser und 13 g Brom) (WOLFF, SCHWABE, *A.* **291**, 243). — Blättchen (aus Chloroform + Ligroin). F: 85°. Leicht löslich in Äther und warmem Chloroform, schwer in Wasser und Ligroin. — Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung.

3. ***Butanol-(3)-on-(2), γ-Oxy-β-oxo-butan, Methyl-acetyl-carbinol, Dimethylketol, Acetoin*** $C_4H_8O_2 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot CH\cdot C(OH)\cdot CH_3$ (mit O-Brücke zwischen CH und C(OH)).

Für die wäßr. Lösung nimmt KLING (*C. r.* **140**, 1457; *A. ch.* [8] **5**, 554, 556; *Bl.* [3] **35**, 215) die Form $CH_3\cdot CH\cdot C(OH)\cdot CH_3$ (mit O-Brücke), für den wasserfreien Zustand ein Gemisch der beiden tautomeren Formen an. — *V.* In gewissen Tresteressigen des Handels (PASTUREAU, *C.* **1905** II, 349), in italienischen Weinen (SALOMONE, *C.* **1907** II, 1649), in Rotweinen, die der oxydierenden Gärung durch Mycoderma vini oder M. aceti unterworfen waren (PASTUREAU, *C.* **1908** I, 756). — *B.* Beim Kochen von Formaldehyd mit $ZnCO_3$ (neben anderen Produkten) (LÖB, *C.* **1908** II, 853) oder mit Zinkstaub oder Ferrum reductum (neben Acetol) (LÖB, *C.* **1908** II, 1017). Durch Einw. von Natrium auf Essigsäuremethylester in Gegenwart von absol. Äther oder Benzol in der Kälte und darauf folgende Zersetzung der entstandenen Natriumverbindung mit Wasser (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] **35**, 633); analog aus Essigsäureäthylester in absol. Äther (HIGLEY, *Am.* **37**, 318). Durch Oxydation von Brompseudobutylen $CH_3\cdot CBr:CH\cdot CH_3$ mit $KMnO_4$ (v. HOESSLE, *J. pr.* [2] **49**, 405). Durch Behandlung von Methyl-α-chloräthyl-keton $CH_3\cdot CHCl\cdot CO\cdot CH_3$ mit alkoholischer Kalilauge (KLING, *C. r.* **140**, 1456; *A. ch.* [8] **5**, 550; vgl. VLADESCO, *Bl.* [3] **6**, 810). Durch Verseifung von Methylacetolacetat (HENRY, *C.* **1900** I, 1123; VAN REYMENANT, *C.* **1901** I, 95). Durch Einw. von 2,5%igem Wasserstoffsuperoxyd auf Methyläthylketon in Gegenwart von H_2SO_4, neben Methyläthylketonsuperoxyd $(C_4H_8O_2)_2$ (PASTU-

BEAU, *C. r.* **144**, 91). Durch Einw. von verdünnter Schwefelsäure auf Methyläthylketonsuperoxyd, neben Methyläthylketon (PAST., *C. r.* **144**, 91). Durch Reduktion von Diacetyl mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 140—150° [neben Butandiol-(2.3)] (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **144**, 1086; *A. ch.* [8] **16**, 81) oder mit Zink und Schwefelsäure (v. PECHMANN, DAHL, *B.* **23**, 2421). Aus Butandiol-(2.3) unter dem Einfluß des Sorbosebacteriums oder des Mycoderma aceti, wobei nur die l-Modifikation des Butandiols oxydiert wird, während die d-Modifikation im Rückstand verbleibt; das erhaltene $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CH_3$ ist racemisiert (KLING, *C. r.* **140**, 1456; *A. ch.* [8] **5**, 551; *Bl.* [3] **35**, 214). Entsteht in schwach linksdrehendem Zustande durch Einw. von Bakterien der Gruppe des Bacillus mesentericus auf Glycerin, Mannit, Glykose, Saccharose, Inulin, Dextrin, Stärkekleister und Kartoffeln in Nährlösungen, die 2°/₀ Pepton und Calciumcarbonat enthalten, neben Baldriansäure, Essigsäure und etwas Alkohol (DESMOTS, *C. r.* **138**, 581). Bei der Einw. von Bacillus lactis aerogenes (ESCHERICH) auf Glykose und Mannit (neben anderen Produkten) (HARDEN, WALPOLE, *C.* **1906** I, 1560). Bei Einw. des Bacillus tartricus auf Glykose, Saccharose, Lactose, Maltose, Dextrin und Mannit (GRIMBERT, *C. r.* **132**, 706). Bei der Einw. von Pilzen (Oidium lactis, Mucor, Aspergillus, Penicillium, Mycoderma) auf Zuckerrohrsaft (BROWNE, *Am. Soc.* **28**, 467). Beim Kochen von Traubenzuckerlösung mit Zinkcarbonat (LÖB, *C.* **1908** II, 853) oder Zinkstaub (LÖB, *C.* **1908** II, 1017).

Darst. Man übergießt 50 g Zinkgranalien mit 280 g 10°/₀iger Schwefelsäure, erwärmt auf dem Wasserbad am Rückflußkühler und läßt 20 g Diacetyl in 4 Portionen und in Zeitabschnitten von 5 zu 5 Minuten zufließen, erhitzt noch 10 Minuten und extrahiert die abgekühlte Flüssigkeit 1 Stunde lang im HAGEMANNschen Ätherextraktionsapparat mit reinem Äther. Der Auszug wird mit Na_2SO_4 getrocknet. Man destilliert den Äther im CO_2-Strom ab und fraktioniert den Rückstand (DIELS, STEPHAN, *B.* **40**, 4338). — Man kann Methylacetylcarbinol reinigen, indem man es durch Behandlung mit Zink in ein Dimeres (S. 829) überführt, dieses mit Äther auswäscht und durch Destillation wieder zerlegt (KLING, *C. r.* **140**, 1456; *A. ch.* [8] **5**, 550; *Bl.* [3] **35**, 214).

Angenehm riechende Flüssigkeit. F: 15° (VAN REYMENANT). Kp: 148° (HENRY, v. R.), 144—145° (KLING), 141—142° (v. PECHMANN, DAHL). D_4^{15}: 1,0021 (v. P., D.); D_{15}^{15}: 1,0108 (K); $D^{16,5}$: 1,012 (v. R.). Mischbar mit Wasser und den meisten Lösungsmitteln, nicht mit Ligroin. Leicht löslich in Alkohol, wenig in Äther. n_D^{15}: 1,4194 (KLING); n: 1,4272 (VAN R.). Molekularrefraktion: KLING, *C. r.* **140**, 145; *A. ch.* [8] **5**, 556; *Bl.* [3] **35**, 216). — Methylacetylcarbinol geht beim Aufbewahren in die dimere Verbindung $C_8H_{16}O_4$ vom Schmelzpunkt 95,5°, bei Behandlung mit wenig granuliertem Zink in die dimere Verbindung $C_8H_{16}O_4$ vom Schmelzpunkt 85,5° über (s. S. 829) (DIELS, STEPHAN, *B.* **40**, 4338; vgl. v. PECHMANN, DAHL, *B.* **23**, 2423). Methylacetylcarbinol liefert bei der Destillation an der Luft Diacetyl (v. P., D.). Es reduziert FEHLINGsche Lösung schon in der Kälte (v. P., D.; VAN R.) unter ausschließlicher Bildung von Essigsäure (KLING). Auch alkalische Silbernitratlösung oxydiert zu (2 Mol.) Essigsäure (PASTUREAU). Wird in RAULINscher Nährlösung, in welcher der Zucker durch Methylacetylcarbinol ersetzt worden ist, durch Penicillium glaucum verbrannt, indem zuerst die l-, dann die d-Modifikation angegriffen wird (KLING, *C. r.* **140**, 1458; *A. ch.* [8] **5**, 555; *Bl.* [3] **35**, 215). Bei der Reduktion von Methylacetylcarbinol mit Natrium- oder Aluminium-Amalgam entstehen Butanon, Butanol-(2) und Butandiol-(2.3) (KLING, *C. r.* **140**, 313, 1457; *A. ch.* [8] **5**, 553; *Bl.* [3] **33**, 326; **35**, 215). Methylacetylcarbinol verbindet sich mit Natriumdisulfit zu $CH_3 \cdot C(OH)(SO_3Na) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ und liefert ein normales Semicarbazon (K.). Mit der molekularen Menge Phenylhydrazin gibt es ein Hydrazon, während es mit überschüssigem Phenylhydrazin das Osazon des Diacetyls liefert (v. P., D.). Beim Erhitzen mit Harnstoff in Eisessig entsteht Dimethylglyoxalon $\begin{matrix} CH_3 \cdot C \cdot NH \\ \ddot{} \\ CH_3 \cdot C \cdot NH \end{matrix} \!\!>\! CO$ (BILTZ, *B.* **40**, 4801). Methylacetylcarbinol kondensiert sich mit Oxalsäurediäthylester in Äther in Gegenwart von alkoholfreiem Natrium-Alkoholat zu der Verbindung $CH_2 \!<\! \begin{matrix} CO \cdot CH(OH) \\ CO \text{———} CO \end{matrix} \!>\! CH_2$ (DIELS, STERN, *B.* **40**, 1626). Die Natriumverbindung des Methylacetylcarbinols (s. Bildung, S. 827) gibt bei der Einw. von Acetylchlorid den Essigester des Methylacetylcarbinols $CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ und den des Butendiols-(2.3) $CH_3 \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3){:}C(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_3$ (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] **35**, 635).

Polymerisationsprodukte des Methylacetylcarbinols:

Dimeres vom Schmelzpunkt 95,5° $C_8H_{16}O_4 = (C_4H_8O_2)_2$. *B.* Bei 3½-monatigem Stehen von Methylacetylcarbinol in verschlossenem Gefäß (DIELS, STEPHAN, *B.* **40**, 4338). — Blättchen (aus siedendem Aceton). F: 95,5°. Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln, ziemlich leicht in warmem Äther, unlöslich in Petroläther. Wird bei seiner Darst. bezw. Reinigung Äther angewandt, so läßt es sich nicht mehr umkrystallisieren; aus den Lösungen wird dann das monomolekulare Methylacetylcarbinol erhalten.

Geht beim Impfen seiner Lösungen mit dem Isomeren vom Schmelzpunkt 85,5° (s. u.) in dieses über.

v. Pechmann, Dahl (*B.* 23, 2423) erhielten beim Aufbewahren von Methylacetylcarbinol eine bei 127—128° schmelzende Modifikation in weichen, glänzenden Krystallen, die sie zur Entfernung unveränderten Methylacetylcarbinols mit Äther wuschen. Die Modifikation ist sublimierbar, reichlich löslich in Lösungsmitteln. Sie geht beim Schmelzen, Destillieren und Lösen (in Äther, Alkohol, Wasser, Eisessig) wieder in monomolekulares Methylacetylcarbinol über.

Dimeres vom Schmelzpunkt 85,5° $C_8H_{16}O_4 = (C_4H_8O_2)_2$. *B.* Bei 2-tägigem Stehen von Methylacetylcarbinol mit einem Körnchen granuliertem Zink (Diels, Stephan, *B.* 40, 4340). — Blättchen (aus Aceton). F: 85,5°. Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln, ziemlich löslich in warmem Äther, unlöslich in Petroläther. Läßt sich unverändert umkrystallisieren, solange die Anwendung von Äther bei seiner Darst. bezw. Reinigung vermieden wird; die Lösungen der mit Äther gewaschenen Verbindungen geben das monomolekulare Methylacetylcarbinol. Geht beim Impfen seiner Lösungen mit dem Isomeren vom Schmelzpunkt 95,5° in dieses über.

v. Pechmann, Dahl (*B.* 23, 2423) erhielten beim Zusammenbringen von Methylacetylcarbinol mit einem Körnchen granuliertem Zink eine bei 96—98° schmelzende Modifikation in dünnen Blättchen, die sie zur Entfernung von unverändertem Methylacetylcarbinol mit Äther wuschen. Diese Modifikation glich in ihrem Verhalten völlig der bei 126—128° schmelzenden Modifikation; sie ging also beim Schmelzen, Destillieren und Lösen ebenfalls in monomolekulares Methylacetylcarbinol zurück. Sie wird beim Aufbewahren allmählich flüssig und geht schließlich in die bei 126—127° schmelzende Modifikation über.

Methyläther des Methylacetylcarbinols, γ-Methoxy-β-oxo-butan, Methyl-α-methoxyäthyl-keton $C_5H_{10}O_2 = CH_3\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Methoxypropionitril und $CH_3\cdot MgI$ bei nachfolgender Zersetzung des Reaktionsproduktes mit verdünnter Schwefelsäure (D. Gauthier, *A. ch.* [8] 16, 322). — Flüssigkeit von angenehmem, an Methylacetol erinnerndem Geruch; Kp_{757}: 114°. Schwer löslich in Wasser.

Methyl-α-äthoxyäthyl-keton $C_6H_{12}O_2 = CH_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Äthoxypropionitril und $CH_3\cdot MgI$ bei nachfolgender Zersetzung des Reaktionsproduktes durch verdünnte Schwefelsäure (Gauthier, *A. ch.* [8] 16, 323). — Kp_{757}: 128°.

Als Methyl-α-äthoxyäthyl-keton ist vielleicht auch das Produkt aufzufassen, welches Isbert (*A.* 234, 196) beim Erhitzen von Äthoxy-methyl-acetessigsäure-äthylester mit alkoholischer Natronlauge auf 120° erhielt und für welches er den Siedepunkt 100—105° fand (vgl. Sommelet, *Bl.* [4] 1, 379).

Methyl-α-propyloxyäthyl-keton $C_7H_{14}O_2 = CH_3\cdot CH(O\cdot C_3H_7)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Propyloxypropionitril und $CH_3\cdot MgI$, bei nachfolgender Zersetzung des Reaktionsproduktes durch verdünnte Schwefelsäure (Gauthier, *A. ch.* [8] 16, 323). — Kp_{757}: 148—149°.

Methylacetylcarbinol-natriumdisulfit $NaC_4H_9O_5S = CH_3\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(SO_3Na)\cdot CH_3$. *B.* Aus Butanol-(3)-on-(2) und Natriumdisulfit (Kling, *C. r.* 140, 1457; *A. ch.* [8] 5, 552; *Bl.* [3] 35, 215). — Krystalle. Löslich in Wasser, unlöslich in Äther.

4. ***2-Methyl-propanol-(2)-al-(1), β-Oxy-α-oxo-isobutan, α-Oxy-isobutyraldehyd*** $C_4H_8O_2 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CHO$. *B.* Bei längerem Kochen von α-Isobutyloxy-isobutyraldehyd-isobutyl-halbacetal $(CH_3)_2C(O\cdot C_4H_9)\cdot CH(OH)\cdot O\cdot C_4H_9$ (s. S. 830) mit der gleichen Menge Eisessig (neben Isobutylacetat) (Gorbow, Kessler, Ж. 19, 444; vgl. *B.* 20 Ref., 779). — *Darst.* Man kocht 5 g α-Bromisobutyraldehyd mit 78 g Wasser bis zur Lösung am Rückflußkühler, neutralisiert nach dem Erkalten genau mit Soda, äthert den Oxyisobutyraldehyd aus und reinigt ihn durch Fraktionierung (Franke, *M.* 21, 213, 1127); die Verarbeitung größerer Mengen Bromisobutyraldehyd auf einmal ist zu vermeiden (Fr.). — Flüssig. Kp: 137° (Fr., *M.* 21, 214); Kp_{25}: 50—55° (Gorbow, Kessler). In nicht völlig reinem Zustande geht α-Oxyisobutyraldehyd bald in die polymere Modifikation (s. u.) über (G., K.; vgl. Fr., *M.* 21, 214, 1127). Bildet mit Wasser ein Hydrat [Prismen. F: 68—76° (G., K.), 64—74° (Fr., *M.* 21, 214); fast unlöslich in Äther]. — Natronlauge führt den α-Oxyisobutyraldehyd in asymm.-Dimethyläthylenglykol $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ und α-Oxyisobuttersäure über (Fr., *M.* 21, 1128). α-Oxyisobutyraldehyd kondensiert sich mit Acetaldehyd zu dem Aldol $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CHO$ (Rosseler, *M.* 22, 527).

Polymerer α-Oxyisobutyraldehyd $(C_4H_8O_2)_x$. *B.* Beim Aufbewahren von nicht völlig reinem α-Oxyisobutyraldehyd (Gorbow, Kessler, Ж. 19, 444; *B.* 20 Ref., 779; Franke, *M.* 21, 213, 1127). — Krystalle. F: 63—67°; Kp_{25}: 142—146° (G., K.). — Geht bei der Destillation unter Atmosphärendruck wieder in α-Oxyisobutyraldehyd über (G., K.).

α-Isobutyloxy-isobutyraldehyd $C_8H_{16}O_2 = (CH_3)_2C(O\cdot C_4H_9)\cdot CHO$. *B.* Bei wiederholtem Destillieren des α-Isobutyloxy-isobutyraldehyd-isobutyl-halbacetals (GORBOW, KESSLER, Ж. 19, 447). — Flüssig. Kp: 106—108°. Unlöslich in Wasser.

α-Isobutyloxy-isobutyraldehyd-isobutyl-halbacetal $C_{12}H_{26}O_3 = (CH_3)_2C(O\cdot C_4H_9)\cdot CH(OH)\cdot O\cdot C_4H_9$. *B.* Bei Behandlung von Natriumisobutylat mit Jodoform oder mit Jod (GORBOW, KESSLER, Ж. 19, 441; *B.* 20 Ref., 777, 781). — Flüssig. Kp_{24}: 122—125°. D^0: 0,9041. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther. — Zerfällt beim Kochen in Isobutylalkohol und α-Isobutyloxy-isobutyraldehyd (s. o.). Zerfällt beim Kochen mit Eisessig in Isobutylacetat und α-Oxyisobutyraldehyd.

2-Methyl-propanol-(2)-oxim-(1), α-Oxy-isobutyraldoxim $C_4H_9O_2N = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus α-Bromisobutyraldehyd und Hydroxylamin in wäßr. Lösung (FRANKE, *M.* 21, 214). — Dicke wasserhelle Flüssigkeit. Kp_{19}: 110°. Löslich in Wasser.

Nitrat des α-Oxy-isobutyraldoxims $C_4H_8O_4N_2 = (CH_3)_2C(O\cdot NO_2)\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Man leitet Isobutylen in eine stark abgekühlte Lösung von Amylnitrit in Essigsäure und fügt tropfenweise Salpetersäure (D: 1,38) hinzu (IPATJEW, SSOLONINA, Ж. 33, 498; *C.* 1901 II, 1201). — F: 114—115°. — Gibt mit einer alkoh. Lösung von KCN das Cyanid $(CH_3)_2C(CN)\cdot CH:N\cdot OH$.

4. Oxyoxo-Verbindungen $C_5H_{10}O_2$.

1. *Pentanol-(1)-on-(2), α-Oxy-β-oxo-pentan, Oxymethyl-propyl-keton* $C_5H_{10}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$.

Methyläther, α-Methoxy-β-oxo-pentan, Methoxymethyl-propyl-keton $C_6H_{12}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Methoxyacetonitril und Propylmagnesiumjodid bei nachfolgender Zersetzung des Reaktionsproduktes mit verdünnter Schwefelsäure (D. GAUTHIER, *A. ch.* [8] 16, 321). — Flüssig. Kp_{750}: 142—150°.

α-Äthoxy-β-oxo-pentan, Äthoxymethyl-propyl-keton $C_7H_{14}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthoxyacetonitril mit Propylmagnesiumhalogenid (BÉHAL, SOMMELET, *C. r.* 138, 91; S., *A. ch.* [8] 9, 519; *Bl.* [4] 1, 388). — Farblose bewegliche Flüssigkeit von eigenartigem Geruch. Kp: 164—165°; Kp_{17}: 64—65°; Kp_{11}: 60°. D_4^{0}: 0,9218. Schwer löslich in Wasser. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Verbindet sich mit Natriumdisulfit (S.). Liefert mit Isoamylmagnesiumbromid die Verbindung $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot C(OH)(C_3H_7)\cdot C_5H_{11}$ (B., S.).

2. *Pentanol-(3)-on-(2), γ-Oxy-β-oxo-pentan, Äthyl-acetyl-carbinol, Methyläthylketol* $C_5H_{10}O_2 = CH_3\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von Acetylpropionyl $CH_3\cdot CO\cdot CO\cdot C_2H_5$ mit Zink und verdünnter Schwefelsäure (v. PECHMANN, DAHL, *B.* 23, 2425). — Flüssig. Kp: 152—153° (Zers.); Kp_{26}: 77°. $D_4^{17,5}$: 0,9722. Mischbar mit Wasser, Alkohol usw. — Oxydationsmittel geben Acetylpropionyl. Wird von Natriumamalgam zu symm. Methyläthyl-äthylenglykol reduziert. Liefert mit überschüssigem Phenylhydrazin das Osazon und das Monophenylhydrazon $CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot C_2H_5$ des Acetylpropionyls.

Äthyl-äthylacetylcarbinol-äther, α-Äthoxy-α-äthyl-aceton $C_7H_{14}O_2 = CH_3\cdot CO\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_3$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Äthoxy-äthyl-acetessigsäure-äthylester mit alkoholischer Natronlauge auf 120° (ISBERT, *A.* 234, 195; vgl. SOMMELET, *Bl.* [4] 1, 379). — Flüssig. Kp: 112—115°.

3. *Pentanol-(4)-on-(2), δ-Oxy-β-oxo-pentan, Methyl-acetonyl-carbinol, Aceto-isopropyl-alkohol* $C_5H_{10}O_2 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von Acetylaceton mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 150° (neben Acetaldehyd, Alkohol, Aceton und Isopropylalkohol) (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 144, 1087; *A. ch.* [8] 16, 82). Beim Behandeln von Acetylaceton mit $1^0/_0$igem Natriumamalgam in durch Essigsäure stets sauer gehaltener wäßr. Lösung; man übersättigt die Lösung schließlich stark mit K_2CO_3 und schüttelt mit Äther oder mit Chloroform aus (COMBES, *A. ch.* [6] 12, 229; vgl. PORAY-KOSCHITZ, Ж. 35, 1112; *C.* 1904 I, 1327). Aus Methylpropylketon und Wasserstoffsuperoxyd in schwefelsaurer Lösung, neben dem Peroxyd des Methylpropylketons $(C_5H_{10}O_2)_2$ (PASTUREAU, *Bl.* [4] 5, 228). — *Darst.* 105 g Aceton werden auf —12° abgekühlt, mit einer Lösung von 5 g KCN in 10 g Wasser versetzt und unter stetem Kühlen 40 g frisch dargestellter Acetaldehyd zugefügt (CLAISEN, *B.* 25, 3165; *A.* 306, 324; vgl. RUPE, HINTERLACH, *B.* 40, 4766); nach 8-stündigem Stehen im Eisschrank schüttelt man

mit Äther aus, wäscht die ätherische Lösung mit gesättigter NaCl-Lösung, trocknet sie mit Natriumsulfat und destilliert das Pentanol-(4)-on-(2) nach Verjagen des Äthers im Vakuum. — Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Erstarrt nicht bei —20° (COMBES, *A. ch.* [6] 12, 229). Kp: 176—177° (CLAISEN; COMBES); Kp_{25}: 77° (PERKIN, *Soc.* 65, 825); Kp_{19}: 77—78° (CLAISEN). D_4^0: 1,0091; D_{15}^{15}: 1,000; D_4^{25}: 0,9926; D_4^{50}: 0,9669; D_{15}^{100}: 0,9484 (PERKIN); D_0^{20}: 0,9677 (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 144, 1087; *A. ch.* [8] 16, 82); D_{15}^{15}: 0,978 (CLAISEN). Mischbar mit Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform, wenig löslich in niedrig siedendem Ligroin (CLAISEN). n_D^{20}: 1,4292 (SABATIER, MAILHE). Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 69, 1237. — Geht bei langsamer Destillation, besser beim Erhitzen auf 250° im geschlossenen Rohr oder beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Äthylidenaceton $CH_3\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$ über (CLAISEN). Liefert ein Phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 102° bis 103° (CLAISEN, *A.* 306, 326).

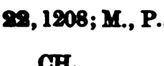
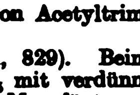
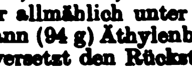
5.5.5-Trichlor-pentanol-(4)-on-(2), Chloralaceton $C_5H_7O_2Cl_3 = CCl_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei 15-stündigem Erhitzen von 3,2 g Aceton, 8 g Chloral und 8 g Eisessig im geschlossenen Rohr auf 100° (KÖNIGS, *B.* 25, 794; J. WISLICENUS, KIRCHHEISEN, *B.* 26, 909); man erhitzt zuletzt auf 125°, destilliert das Reaktionsprodukt unter 25 mm bis 60° ab und krystallisiert den Rückstand aus Äther um, während man das Destillat von neuem erhitzt (USCHAKOW, Ж. 29, 115; *C.* 1897 I, 1019). — Durchsichtige Pyramiden (aus Ligroin). F: 75—76° (Kö.). Sublimierbar (Kö.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwer in Ligroin (Kö.). — Gibt mit Brom in CS_2 Dibromchloralaceton (W., Ki.). Konz. Schwefelsäure liefert Trichloräthylidenaceton $CCl_3\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$ (SALKIND, Ж. 30, 906; *C.* 1899 I, 596). Mit 10%iger Kalilauge entsteht eine Säure $C_5H_5O_3Cl$ (Syst. No. 164) (U.; S.), beim Kochen mit Sodalösung β-Acetylacrylsäure $HO_2C\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$ (Syst. No. 282) (KÖNIGS, WAGSTAFFE, *B.* 26, 555).

5.5.5-Trichlor-pentanol-(4)-oxim-(2), Chloralaceton-oxim $C_5H_8O_2NCl_3 = CCl_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Chloralaceton und Hydroxylamin (KÖNIGS, WAGSTAFFE, *B.* 26, 555; J. WISLICENUS, KIRCHHEISEN, *B.* 26, 909). — Krystalle (aus Ligroin oder Alkohol). F: 95—105° (Kö., WA.), 104—106° (Wi., Ki.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol usw. (Kö., WA.).

1.1.1.5.5.5-Hexachlor-pentanol-(4)-on-(2) $C_5H_4O_2Cl_6 = CCl_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CCl_3$. *B.* Entsteht neben α.α.α-Trichloraceton, wenn man 3 g Chloral in absol. Äther mit 0,8 g Diazomethan in Äther unter guter Kühlung versetzt und dann weitere 3 g Chloral tropfenweise hinzugibt (SCHLOTTERBECK, *B.* 42, 2562). — Krystalle. F: 88°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in heißem Wasser; schwer in Ligroin.

x.x-Dibrom-5.5.5-trichlor-pentanol-(4)-on-(2), Dibrom-chloralaceton $C_5H_5O_2Cl_3Br_2$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Chloralaceton in CS_2 mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Brom (J. WISLICENUS, KIRCHHEISEN, *B.* 26, 909). — Seideglänzende Nadeln (aus CS_2). F: 117—118°.

β.β.δ-Tris-äthylsulfon-pentan (Äthylidenaceton-tris-äthylsulfon) $C_{11}H_{24}O_6S_3 = CH_3\cdot CH(SO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C(SO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_3$. *B.* Man oxydiert das Kondensationsprodukt von Äthylidenaceton mit Äthylmercaptan (POSNER, *B.* 37, 504). — Blättchen (aus Alkohol). F: 106°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in Chloroform, schwer in Wasser.

4. ***Pentanol-(5)-on-(2), ε-Oxy-β-oxo-pentan, Methyl-γ-oxypropyl-keton, γ-Acetyl-propylalkohol, Aceto-propylalkohol*** $C_5H_{10}O_2 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Behandlung von 2-Methyl-4.5-dihydro-furan  (s. Syst. No. 2363) mit Wasser (MARSHALL, PERKIN JUN., *Soc.* 59, 881). Durch Erhitzen von Acetyltrimethylen  mit Salzsäure auf 100° (LIPP, *B.* 22, 1208; M., P., *Soc.* 59, 878). Durch Kochen von Acetyltrimethylencarbonsäure  mit Wasser (FREER, PERKIN, *Soc.* 51, 829). Beim Kochen von Bromäthyl-acetessigester $CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot CH_2Br)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ mit verdünnter Salzsäure (FREER, PERKIN, *Soc.* 51, 834; LIPP, *B.* 22, 1197). — *Darst.* Man fügt zu (65 g) Acetessigester allmählich unter Kühlung eine Lösung von (12 g) Natrium in (130 g) absol. Alkohol und dann (94 g) Äthylenbromid und kocht 7 bis 8 Stunden lang. Man destilliert den Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit Wasser, hebt

das ausgeschiedene Öl ab und schüttelt es mit sehr verdünnter Kalilauge; das hierbei ungelöste Öl kocht man 4—5 Stunden lang mit 100 g Wasser und 20 g Salzsäure (spez. Gew.: 1,10). Man übersättigt die saure Lösung mit K_2CO_3, hebt das ausgeschiedene Öl ab, schüttelt es mit K_2CO_3 und fraktioniert (L.). Die Ausbeute wird besser, wenn man eine Lösung von Natrium-acetessigester in überschüssiges kochendes Äthylenbromid eintropfen läßt (POSSANNER v. EHRENTHAL, *M.* 24, 352; vgl. FRANKE, KOHN, *M.* 28, 1005). — Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Mit Wasserdampf flüchtig (LIPP). Kp_{750}: 207—208° (Zers.) (L.); Kp_{100}: 144—145° (F., PE.). D_4^0: 1,01586 (L.); D_{15}^{15}: 1,00514; D_{20}^{20}: 1,00197; D_{25}^{25}: [illegible] (F., PE.). Mischbar mit Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (L.). Magnetisches Drehungsvermögen: F., PE., *Soc.* 51, 830. — Gibt bei der Destillation etwas 2-Methyl-4.5-dihydro-furan (L.; M., PE.). Acetopropylalkohol reduziert ammoniakalische Silberlösung erst in der Wärme (F., PE.; vgl. L.). Dichromatmischung oxydiert zu Lävulinsäure (L.). Reduktion mit Natriumamalgam liefert Pentandiol-(1.4) (POSS. v. E.). HBr führt in γ-Brompropyl-methyl-keton über (L., *B.* 22, 1206). Mit Methylmagnesiumjodid setzt sich Acetopropylalkohol zu 2-Methyl-pentandiol-(2.5) um (FRANKE, KOHN, *M.* 28, 1006).

Methyl-γ-oxypropyl-keton-Natriumdisulfit $C_5H_{11}O_5SNa + 1^1/_2H_2O = CH_3 \cdot C(OH)(SO_3Na) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH + 1^1/_2H_2O$. Krystalle (aus Alkohol). Löslich in Wasser und Alkohol (LIPP, *B.* 22, 1202).

Pentanol-(5)-oxim-(2), Methyl-γ-oxypropyl-ketoxim $C_5H_{11}O_2N = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus Acetopropylalkohol und Hydroxylamin (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* 59, 867). — Öl. Geht bei 100° in das Anhydrid C_5H_9ON (Syst. No. 4191) über.

5. ***Pentanol-(2)-on-(3), β-Oxy-γ-oxo-pentan, α-Oxy-diäthylketon, Methyl-propionyl-carbinol*** $C_5H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Diäthylketon und Wasserstoffsuperoxyd in schwefelsaurer Lösung, neben dem Peroxyd des Diäthylketons $(C_5H_{10}O_2)_2$ (PASTUREAU, *Bl.* [4] 5, 228). — Bildet mit Phenylhydrazin ein Osazon $C_{17}H_{20}N_4$.

Methyläther, α-Methoxy-diäthylketon $C_6H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Methoxypropionitril und $C_2H_5 \cdot MgI$ bei nachfolgender Zersetzung des Reaktionsproduktes durch verd. Schwefelsäure (D. GAUTHIER, *A. ch.* [8] 16, 324). — Flüssig. Kp_{739}: 133°.

Äthyläther, α-Äthoxy-diäthylketon $C_7H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Äthoxypropionitril und $C_2H_5 \cdot MgI$ bei nachfolgender Zers. des Reaktionsproduktes durch verdünnte Schwefelsäure (D. GAUTHIER, *A. ch.* [8] 16, 324). — Flüssig. Kp_{737}: 145°.

6. ***2-Methyl-butanol-(3)-al-(1), γ-Oxy-α-oxo-β-methyl-butan, Acet-propion-aldol*** $C_5H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Aus einem Gemenge von Acetaldehyd und Propionaldehyd durch Kondensation mittels K_2CO_3 oder KOH (SCHMALZHOFER, *M.* 21, 672). — Kp: 92°. Löslich in 30 Tln. Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Geht leicht in eine zähflüssige dimolekulare Modifikation über. — Verliert beim Erhitzen Wasser und verwandelt sich in Tiglinaldehyd. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Methyläthylketon. Über die Einw. von Methylmagnesiumjodid, Äthyl- und Propylmagnesiumbromid vgl. ABELMANN, *B.* 42, 2502.

7. ***2-Methyl-butanol-(2)-on-(3), γ-Oxy-β-oxo-γ-methyl-butan, Methyl-oxyisopropyl-keton*** $C_5H_{10}O_2 = (CH_3)_2C(OH) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Methyl-methoxyisopropyl-ketoxim $(CH_3)_2C(O \cdot CH_3) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$ mit konz. Chlorwasserstoffsäure oder Kalilauge (J. SCHMIDT, AUSTIN, *B.* 35, 3724). Durch Erhitzen von Methyl-chlorisopropyl-ketoxim $(CH_3)_2CCl \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$ mit rauchender Salzsäure (J. SCHMIDT, *B.* 35, 3737). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{745}: 141—142°. Leicht löslich in Wasser und organischen Mitteln. — Bildet ein Semicarbazon (F: 164—165°), das sich zur Charakterisierung eignet.

2-Methyl-butanol-(2)-oxim-(3), Methyl-oxyisopropyl-ketoxim $C_5H_{11}O_2N = (CH_3)_2C(OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von konz. Salpetersäure auf Dimethyl-äthyl-carbinol in Eisessig (neben anderen Produkten) (KONOWALOW, *C.* 1901 I, 995). — F: 82° bis 84°.

Methyl-oxyisopropyl-ketoximmethyläther $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_2C(OH) \cdot C(:N \cdot O \cdot CH_3) \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Methyläther des Diacetylmonoxims $CH_3 \cdot CO \cdot C(:N \cdot O \cdot CH_3) \cdot CH_3$ durch Methylmagnesiumjodid (DIELS, TER MEER, *B.* 42, 1941). — Flüssig. Kp: 153—154° (geringe Zers.); Kp_{15}: 50—52,5°. D^{20}: 0,9646.

Methyl-methoxyisopropyl-ketoxim $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_2C(O\cdot CH_3)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von Bis-trimethyläthylennitrosochlorid (s. S. 140) mit Natriummethylat (J. SCHMIDT, *B.* 35, 3732). Aus Methyl-chlorisopropyl-ketoxim $(CH_3)_2CCl\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$ (S. 683) mit Natriummethylat (SCH., *B.* 35, 3736). Aus Trimethyläthylen-nitrosobromid $(CH_3)_2CBr\cdot CH(NO)\cdot CH_3$ (S. 140) und Natriummethylat (J. SCHMIDT, LEIPPRAND, *B.* 37, 537). Durch Erwärmen von Bis-trimethyläthylennitrosat (S. 391) mit dem Doppelten der theoretischen Menge Natriummethylat auf dem Wasserbade (J. SCHMIDT, AUSTIN, *B.* 35, 3722). — Weiße Prismen (aus Ligroin) von thymianähnlichem Geruch. F: 92—93°. Kp_{748}: 190°. Flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Wasser, Alkoholen usw., weniger in Ligroin. — Wird beim Kochen mit konz. Chlorwasserstoffsäure in Hydroxylamin und Methyl-oxyisopropyl-keton gespalten (SCH., A.).

Nitrit des Methyl-oxyisopropyl-ketoxims, Trimethyläthylen-isonitrosit $C_5H_{10}O_3N_2 = (CH_3)_2C(O\cdot NO)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *Darst.* Man schüttelt 15 g blaues, flüssiges Trimethyläthylen-nitrosit $(CH_3)_2C(O\cdot NO)\cdot CH(NO)\cdot CH_3$ (S. 390) mit 200 ccm n-Kalilauge bis zur Lösung, extrahiert aus der rotbraunen Flüssigkeit mit Äther geringe Mengen eines Öls, gibt Eis hinzu, neutralisiert mit 200 ccm n-Schwefelsäure, äthert aus, trocknet die äther. Lösung mit Natriumsulfat und dunstet ein; das hinterbleibende gelbe Öl (ca. 10 g) setzt 3—4 g Isonitrosit in Krystallen ab (J. SCHMIDT, *B.* 35, 2333). — Blättchen aus viel niedrigsiedendem Ligroin. F: 125—126° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, sonst leicht löslich, außer in kaltem Ligroin. Leicht löslich in Säuren und (mit gelber Farbe) in Alkalien. — Spaltet beim Kochen mit Salzsäure Hydroxylamin ab. Beim Erwärmen mit Natronlauge entsteht Natriumnitrit. Gibt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion.

Nitrit des 3-Nitroso-2-methyl-butanols-(2), Trimethyläthylen-nitrosit $C_5H_{10}O_3N_2 = (CH_3)_2C(O\cdot NO)\cdot CH(NO)\cdot CH_3$ s. S. 390.

8. ***2-Methyl-butanol-(4)-on-(3), Oxymethyl-isopropyl-keton*** $C_5H_{10}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$.

Äthoxymethyl-chlorisopropyl-ketoxim $C_7H_{14}O_2NCl = (CH_3)_2CCl\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 6 ccm Äthyl-gem.-dimethylallyl-äther $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$, 8 ccm Amylnitrit und 5 ccm rauchender Chlorwasserstoffsäure (IPATJEW, Ж. 31, 435; *C.* 1899 II, 176). — Farblose Krystalle aus Essigester. F: 79,5—80,5°.

9. ***2.2-Dimethyl-propanol-(3)-al-(1), γ-Oxy-α-oxo-β.β-dimethyl-propan, β-Oxy-α.α-dimethyl-propionaldehyd, Form-isobutyraldol, Pentaldol*** $C_5H_{10}O_2 = HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CHO$. Ist bei gewöhnlicher oder nicht stark erhöhter Temperatur dimolekular (WESSELY, *M.* 21, 218). — *B.* Durch Kondensation äquimolekularer Mengen von Isobutyraldehyd und Formaldehyd mittels K_2CO_3 oder bei niederer Temperatur auch durch alkoh. Kalilauge (W., *M.* 21, 216). — Geruchlose Nädelchen (aus Wasser von ca. 60°). F: 89—90°. Kp_{767}: 172—173° (Zers.); Kp_{14}: 67—69°. Löslich in der 20-fachen Gewichtsmenge kalten Wassers, in der doppelten Menge Alkohol, schwer löslich in anderen organischen Lösungsmitteln. — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht zunächst Oxypivalinsäure $HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$, die bei weiterer Oxydation in Dimethylmalonsäure übergeht (W., *M.* 21, 222). Liefert bei der Reduktion mit Aluminium- oder Natriumamalgam, sowie mit Eisen und Essigsäure 2.2-Dimethyl-propandiol-(1.3) (W., *M.* 21, 220; BÖHM, *M.* 27, 954). Letztere Verbindung entsteht auch wenn man Formisobutyraldol bei Gegenwart eines Aldehyds (Isobutyraldehyd, Formaldehyd) mit alkoholischer Kalilauge behandelt (W., *M.* 21, 232). Bei der Reduktion mittels Zn und HCl, sowie bei der elektrolytischen Reduktion entstehen unter anderem zwei Verbindungen $C_{10}H_{22}O_3$ (s. S. 834) (BÖHM, *M.* 27, 955). Formisobutyraldol gibt mit wäßr. oder alkoh. Kalilauge 2.2-Dimethyl-propandiol-(1.3) und 2.2-Dimethylpropanol-(3)-säure-(1) (WESSELY, *M.* 22, 66). Reagiert mit Hydrazinhydrat unter Bildung des Azins $[HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2CH:N-]_2$ (KÖNIG, *M.* 23, 469). Gibt mit Acetaldehyd in Gegenwart von Pottaschelösung 2.2-Dimethyl-pentandiol-(1.3)-al-(5) $HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CHO$ (SCHACHNER, *M.* 26, 65). Liefert bei der Einw. von Blausäure und darauf folgender Verseifung das Oxylacton $(CH_3)_2C\begin{cases}CH_2 - O \\ CH(OH)\cdot CO\end{cases}$ (GLASER, *M.* 25, 47). Formisobutyraldol liefert bei der Kondensation mit Malonsäure mittels alkoholischen Ammoniaks das Lacton $(CH_3)_2C<\begin{matrix}CH_2 - O \\ CH = CH\end{matrix}>CO$, daneben die Lactonsäure $(CH_3)_2C<\begin{matrix}CH_2 - - - O \\ CH(OH) - CH(CO_2H)\end{matrix}>CO$ (SILBERSTEIN, *M.* 25, 13). Kondensiert sich in Gegenwart von $ZnCl_2$ mit 3 Mol.-Gew. Dimethylanilin zur Leukobase $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$ (SAMEC, *M.* 26, 392). Gibt mit Methylmagnesiumjodid in Äther das 2.2-Dimethyl-butandiol-(1.3) [neben

geringen Mengen 2.2-Dimethyl-propandiol-(1.3)] (FRANKE, KOHN, *M.* 27, 1098). Unter dem Einfluß von Äthylmagnesiumjodid in Äther wird Formisobutyraldol zum Oxypivalinsäureester des 2.2-Dimethyl-propandiols-(1.3) $HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot OH$ kondensiert (FRANKE, KOHN, *M.* 25, 866); bei Verwendung eines Überschusses des Äthylmagnesiumjodides entsteht daneben noch ein bei 55° schmelzender und bei 211—214° siedender Körper, der 2.2-Dimethyl-pentandiol-1.3, $HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5$, sein dürfte (FRANKE, KOHN, *B.* 37, 4731).

Verbindung $C_{10}H_{20}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH\cdot C(CH_2\cdot OH)(CH_3)_2$ (?) (CH·CH über O verbunden) oder

$(CH_3)_2C\cdot CH(OH)\cdot CH\cdot C(CH_2\cdot OH)(CH_3)_2$ (?) (C über CH_2 — O mit CH verbunden). *B.* Bei der Reduktion des Formisobutyraldols mit Zn und überschüssiger Salzsäure oder bei elektrolytischer Reduktion in 30%iger Schwefelsäure, neben anderen Produkten (BÖHM, *M.* 27, 955). — Rhombische (HIMMELBAUER) Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 137,5°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol, Petroläther und Aceton. — Gibt mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat eine bei 87° schmelzende Diacetylverbindung.

Verbindung $C_{10}H_{22}O_3$. *B.* Bei der Reduktion des Formisobutyraldols mit Zn und HCl oder bei der elektrolytischen Reduktion, neben anderen Produkten (BÖHM, *M.* 27, 955). — Tetragonale (HIMMELBAUER) Prismen (aus Alkohol). F: 63,5°. Schwer löslich in Wasser, leicht in anderen Lösungsmitteln.

2.2-Dimethyl-propanol-(3)-oxim-(1), Form-isobutyr-aldol-oxim $C_5H_{11}O_2N = HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus Formisobutyraldol mit Hydroxylamin (WESSELY, *M.* 21, 230). — Farblose großstrahlige Krystallmasse. F: 29,5°. Kp_{18}: 129° (W.). — Zerfällt bei der Destillation in das Nitril der α-Dimethyl-hydracrylsäure und in eine Verbindung C_5H_9ON (s. u.) (BÖHM, *M.* 27, 947).

Verbindung C_5H_9ON. *B.* Bei der Destillation des Oxims des Formisobutyraldols (BÖHM, *M.* 27, 949). — Farbloses Öl. Kp: 137°; Kp_9: 57°. Spaltet beim Kochen mit 10%iger Chlorwasserstoffsäure Formisobutyraldol ab.

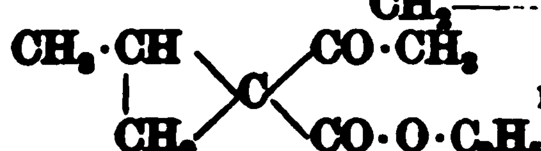
Azin des Formisobutyraldols, Bis-oxytertiärbutyl-azimethylen $C_{10}H_{20}O_2N_2 = [HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH:N—]_2$. *B.* Aus Formisobutyraldol und Hydrazinhydrat (KÖNIG, *M.* 23, 469). — Farblose Drusen. F: 151°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, löslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther. Nicht destillierbar. — Wird durch verd. Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure in Hydrazinsalz und Formisobutyraldol aufgespalten. Färbt auch in sehr verd. salzsaurer Lösung Holzstoff intensiv gelb. Gibt mit $KMnO_4$ eine rubinrote Färbung.

5. Oxy-oxo-Verbindungen $C_6H_{12}O_2$.

1. ***Hexanol-(5)-on-(2), ε-Oxy-β-oxo-hexan, Methyl-γ-oxybutyl-keton*** $C_6H_{12}O_2 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. LIPP, SCHELLER, *B.* 42, 1962. — *B.* Man erhitzt Natrium-acetessigester mit Propylenbromid in Alkohol unter Druck auf dem Wasserbade und kocht das entstehende Gemisch von Dimethyl-dehydropentencarbonsäureester

$CH_3\cdot CH—O—C\cdot CH_3$
CH_2 ——— $C\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$

und Methyl-acetyl-trimethylen-carbonsäureester



mit verd. Chlorwasserstoffsäure (LIPP, SCHELLER, *B.* 42, 1963; vgl. PERKIN, STENHOUSE, *Soc.* 61, 72). — Ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{770}: 201—205° (L., SCH.); Kp_{160}: 140—142° (P., ST.); Kp_{12}: 80—81° (L., SCH.). Mit Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar, unlöslich in konz. K_2CO_3-Lösung. — Bildet beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 230° ein Anhydrid (leicht bewegliche Flüssigkeit von campherähnlichem Geruch; Kp: 70°; sehr veränderlich, aber beständig gegen Wasser; der Dampf färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan rotviolett) (L., SCH.). Reduziert in der Wärme FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung (L., SCH.). Liefert bei der Oxydation mit Natriumdichromat und H_2SO_4 Acetonylaceton (L., SCH.). Gibt mit Benzoylchlorid und NaOH ein Benzoylderivat

$CH_3\cdot CH\cdot[CH_2]_2\cdot C\cdot CH_3$
O ——————— $O\cdot CO\cdot C_6H_5$

der cyclischen Form (s. Syst. No. 2380) und beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid ein analoges Acetylderivat (L., SCH.). Mit $NaHSO_3$ entsteht die Verbindung

$CH_3\cdot CH\cdot[CH_2]_2\cdot C\cdot CH_3$
O ——————— SO_3Na

(Syst. No. 2629).

Oxim, Hexanol-(5)-oxim-(2) $C_6H_{13}O_2N = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Hexanol-(5)-on-(2) und Hydroxylamin (LIPP, SCHELLER, *B.* 42, 1965). — Schwach gelbliches Öl, das in einer Mischung von Äther und festem CO_2 erstarrt. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther.

β.β.ε-Tris-äthylsulfon-hexan $C_{12}H_{26}O_6S_3 = CH_3\cdot CH(SO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(SO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation des aus Allylaceton und Äthylmercaptan erhaltenen Kondensationsproduktes (POSNER, *B.* 37, 508). — Farblose Blättchen (aus Alkohol). F: 125—130°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Äther und Chloroform.

2. ***Hexanol-(6)-on-(2), ζ-Oxy-β-oxo-hexan, Methyl-δ-oxybutyl-keton, δ-Aceto-n-butylalkohol*** $C_6H_{12}O_2 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von γ-Brompropyl-acetessigester $CH_2Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$ mit verdünnter Salzsäure (LIPP, *B.* 18, 3280; COLMAN, PERKIN, *Soc.* 55, 354). Beim längeren Kochen von Methyl-dehydrohexon-carbonsäure

$CH_3\cdot C$—O—CH_2
$HO_2C\cdot C$—CH_2—CH_2

(Syst. No. 2573) mit Wasser (PERKIN, *Soc.* 51, 717). — *Darst.* Man tröpfelt unter Abkühlen 65 g Acetessigester in die Lösung von 12 g Natrium in 130 g absolutem Alkohol ein, fügt 100 g 1.3-Dibrompropan hinzu und kocht 1 Stunde lang. Dann wird der Alkohol abdestilliert, das rückständige NaBr in möglichst wenig Wasser gelöst und das abgeschiedene Öl nach dem Waschen mit kalihaltigem Wasser 3 Stunden lang mit 20 g Chlorwasserstoffsäure (D: 1,1) und 130 g Wasser gekocht. Von der gebildeten wäßr. Schicht destilliert man 20 ccm ab, versetzt den Rückstand mit festem K_2CO_3 und fraktioniert das gefällte Öl; man erhält hierbei das Anhydrid $C_6H_{10}O$ des Acetobutylalkohols, das man mit dem 3-fachen Volumen Wasser 3 Tage stehen läßt. Man fällt den Alkohol durch K_2CO_3 und trocknet ihn im Exsiccator über H_2SO_4 (LIPP, *A.* 289, 182; vgl. FRANKE, KOHN, *M.* 28, 1010). Nach ZELINSKY, MOSER (*B.* 35, 2684) ist es zweckmäßig, auf 2 Mol.-Gew. Acetessigester 1 Mol.-Gew. 1.3-Dibrompropan zu verwenden. — Flüssig. Sehr schwer mit Wasserdampf flüchtig (L., *A.* 289, 185). Kp_{760}: 226—227° (PERKIN, *Soc.* 51, 718; vgl. LIPP, *A.* 289, 186); Kp_{177}: 171°; Kp_{100}: 157° (COLMAN, PERKIN, *Soc.* 55, 354); Kp_{25}: 112—113° (L., *A.* 289, 185). D^0: 1,0090 (L.); D^4_4: 0,99771; D^{15}_{15}: 0,98947; D^{25}_{25}: 0,98270 (P., *Soc.* 51, 719). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (L.). Magnetisches Drehungsvermögen: P., *Soc.* 51, 719. — Acetobutylalkohol geht bei längerem Kochen in sein Anhydrid $CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C\cdot CH_3$ (O-Brücke vom ersten CH_2 zum C) über (Syst. No. 2363) (L., *A.* 289, 186). Reduziert weder FEHLINGsche Lösung noch ammoniakalische Silberlösung (L., *A.* 289, 186). Chromsäuregemisch oxydiert zunächst zu γ-Acetobuttersäure $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, dann zu Bernsteinsäure und Essigsäure (L., *A.* 289, 196; P., *Soc.* 51, 719). Natriumamalgam reduziert zu δ-Hexylenglykol (L., *B.* 18, 3282; P., *Soc.* 51, 722). Acetobutylalkohol verbindet sich mit Natriumdisulfit (L., *A.* 289, 192). Reagiert mit starker Bromwasserstoffsäure unter Bildung von Methyl-δ-brombutyl-keton (L., *A.* 289, 194), analog mit Jodwasserstoffsäure (ZELINSKY, MOSER, *B.* 35, 2684). Liefert mit Methylmagnesiumjodid 2-Methylhexandiol-(2.6) (FRANKE, KOHN, *M.* 28, 1011).

Oxim, Hexanol-(6)-oxim-(2) $C_6H_{13}O_2N = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetobutylalkohol und Hydroxylamin (LIPP, *A.* 289, 191). — Sirup. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in CS_2.

3. **Derivat eines *Hexanolons-(2) mit unsicherer Hydroxyl-Stellung.***

6-Chlor-hexanol-(5)-on-(2) oder 5-Chlor-hexanol-(6)-on-(2) oder Gemisch beider $C_6H_{11}O_2Cl = CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ oder $HO\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ oder Gemisch beider. *B.* Aus Allylaceton und HClO (KABLUKOW, Ж. 19, 512; *B.* 21 Ref., 55). — Flüssig. Kp_{30}: 113—115°. Liefert beim Kochen mit Barytwasser das Oxyd $C_6H_{10}O_2$ (Kp_{750}: 162—167°).

4. ***Hexanol-(4)-on-(3), δ-Oxy-γ-oxo-hexan, Diäthylketol, Propioin*** $C_6H_{12}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Der durch Einw. von Natrium auf Propionylchlorid in feuchtem Äther erhaltene Propionsäureester des Hexen-(3)-diols-(3.4) $C_2H_5\cdot C(O\cdot CO\cdot C_2H_5):C(O\cdot CO\cdot C_2H_5)\cdot C_2H_5$ wird mit alkoholischem Kali verseift (ANDERLINI, *G.* 25 II, 51, 128). Man trägt allmählich 1 Mol.-Gew. Propionsäuremethyl- oder -äthylester in die auf 0° abgekühlte Suspension von 2 At.-Gew. Natrium in absol. Äther oder Benzol ein und zerlegt die entstandene Natriumverbindung mit Wasser (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] 35, 631, 637). — Flüssig. Kp_{757}: 132—135° (A., *G.* 25 II, 52); Kp_{20}: 72—73° (B., L., *Bl.* [3] 35, 638). D^0_4: 0,968 (B., L.); $D^{21,4}_4$: 0,94191 (A., *G.* 25 II, 165). $n^{16,4}_{\alpha}$: 1,42705; $n^{16,4}_{D}$: 1,42948; $n^{16,4}_{\gamma}$: 1,43496 (A., *G.* 25 II, 165). — Propioin polymerisiert sich etwas beim Erhitzen unter

normalem Druck (B., L.). Bei der Einw. von Essigester auf die Natriumverbindung des Propioins entsteht das Lacton $\begin{matrix} C_2H_5\cdot CH\text{——}CH_2 \\ CH_3\cdot CH:C\text{—}O\text{—}CO \end{matrix}$ (B., L., *C. r.* 144, 853; *Bl.* [4] 5, 1142).

5. ***2-Methyl-pentanol-(2)-al-(1), β-Oxy-α-oxo-β-methyl-pentan*** $C_6H_{12}O_2$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CHO$.

Tri-schwefelsäureester, Hexenyl-tris-schwefelsäure $C_6H_{14}O_{12}S_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(O\cdot SO_3H)\cdot CH(O\cdot SO_3H)_2$ (?). *B.* Man tröpfelt 5 g Methyläthylacrolein bei 0° in ein Gemisch aus 30 g Vitriolöl und 20 g Alkohol und gießt in Wasser (LUDWIG, *B.* 25, 1409). — $Ca_3(C_6H_{11}O_{12}S_3)_2$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba_3(C_6H_{11}O_{12}S_3)_2$. Sehr leicht löslich in Wasser.

6. ***2-Methyl-pentanol-(3)-al-(1), γ-Oxy-α-oxo-β-methyl-pentan, Propionaldol*** $C_6H_{12}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Man läßt gleiche Volumina von konz. Pottaschelösung und Propionaldehyd im verschlossenen Gefäß stehen; nach einer Stunde tritt Reaktion ein. Die obere ölige Schicht wird gewaschen und im Vakuum fraktioniert (THALBERG, *M.* 19, 154; FRANKE, KOHN, ZWIEAUER, *M.* 27, 1118). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{22}: 94—96° (TH.); Kp_{14}: 84° (MUNK, *M.* 26, 664). Löslich in Wasser. — Zerfällt bei Destillation unter gewöhnlichem Druck in Propionaldehyd und Methyläthylacrolein (TH.). Durch gemäßigte Oxydation mit Permanganat entsteht (neben Propionsäure) 2-Methyl-pentanol-(3)-säure-(1), durch energische Oxydation Diäthylketon (neben Propionaldehyd und CO_2) (TH.). Durch Reduktion mit Aluminiumamalgam entsteht 2-Methyl-pentandiol-(1.3) (TH.). Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Propionaldol entsteht 3-Methyl-hexandiol-(2.4) (F., K., Z., *M.* 27, 1119).

Oxim, 2-Methyl-pentanol-(3)-oxim-(1) $C_6H_{13}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus Propionaldol und Hydroxylamin (THALBERG, *M.* 19, 156). — Dickes gelbes Öl. Kp_{22}: 140°.

7. ***2-Methyl-pentanol-(2)-on-(3), β-Oxy-γ-oxo-β-methyl-pentan*** $C_6H_{12}O_2$ = $(CH_3)_2C(OH)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$.

Nitrat des 2-Methyl-pentanol-(2)-oxims-(3) $C_6H_{12}O_4N_2 = (CH_3)_2C(O\cdot NO_2)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Zu einem Gemisch von 3 ccm α.α-Dimethyl-β-äthyl-äthylen und 4,5 ccm Amylnitrit werden unter Kühlung 3 ccm Salpetersäure (D: 1,385) gefügt (IPATJEW, Ж. 31, 445; *C.* 1899 II, 178). — F: 105°. (Zers.).

8. ***2-Methyl-pentanol-(2)-on-(4), δ-Oxy-β-oxo-δ-methyl-pentan, Diacetonalkohol*** $C_6H_{12}O_2 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von rohem Aceton mit Alkalilauge (HEINTZ, *A.* 169, 114; KOELICHEN, *Ph. Ch.* 33, 129). Beim Behandeln von Diacetonamin mit salpetriger Säure (HEINTZ, *A.* 178, 342). Aus β-Oxy-isovaleriansäurenitril und Methylmagnesiumbromid in Äther (neben Mesityloxyd) (LEMAIRE, *C.* 1909 I, 1982; *R.* 29, 69). — *Darst.* Man gibt zu 100 g Aceton 20 g festes NaOH und so wenig Wasser, daß das Ätznatron nicht ganz gelöst ist; dann schüttelt man 2 Tage bei Zimmertemperatur, läßt 2 Tage im Kältegemisch stehen, übersättigt unter Kühlung mit CO_2, filtriert nach eintägigem Absetzen des Niederschlags und entfernt aus dem Filtrat das Aceton durch Erwärmen auf dem Wasserbade (KÜSTER, HEBERLEIN, *Z. a. Ch.* 43, 67; vgl. KOELICHEN, *Ph. Ch.* 33, 130). Man läßt $Ca(OH)_2$ in der Weise auf Aceton einwirken, daß das Reaktionsprodukt der weiteren Einw. des $Ca(OH)_2$ entzogen wird (Anwendung eines SOXHLET-Apparates); man erhält so eine konz. Lösung von Diacetonalkohol in Aceton (HOFFMAN, *Am. Soc.* 31, 723). Man löst 500 g saures oxalsaures Diacetonamin in $1^1/_2$ Liter heißem Wasser, läßt rasch abkühlen, trägt unter guter Kühlung innerhalb 2 Tagen 114 g KNO_2 ein und erwärmt mehrere Stunden auf 50°; der abgeschiedenen Ölschicht wird der Diacetonalkohol durch Wasser entzogen, worauf er mit K_2CO_3 wieder abgeschieden und mit geschmolzenem K_2CO_3 getrocknet wird (ZELINSKY, ZELIKOW, *B.* 34, 2857; HEINTZ, *A.* 178, 344). — Flüssig. Kp: 163,5—164,5° (HEINTZ, *A.* 178, 349), 164—166° (KOELICHEN); Kp_{25}: 77—80° (ZELINSKY, ZELIKOW). D^0: 0,9555 (KOELICHEN); D^{25}: 0,9306 (HEINTZ). Mit Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar. Verbrennungswärme: KOELICHEN. Wird aus der wäßr. Lösung durch KOH oder NaOH abgeschieden (H.); desgl. durch K_2CO_3 (Z., Z.). — Diacetonalkohol wird durch NaOBr zu β-Oxyisovaleriansäure oxydiert (KOHN, *M.* 24, 767). Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam 2-Methyl-pentandiol-(2.4) (Z., Z., *B.* 34, 2858). Wird durch Alkalien — unter Herstellung eines Gleichgewichtszustandes — teilweise zu Aceton aufgespalten (KOELICHEN, *Ph. Ch.* 33, 131). Einw. von Natrium auf Diacetonalkohol: BACON, FREER, *Am.* 38, 374. Diacetonalkohol zerfällt beim Lösen in konz. Schwefelsäure in Wasser und Mesityloxyd (HEINTZ, *A.* 178, 351). Zur glatten Herbeiführung dieser Reaktion genügen geringe Mengen konz. Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd oder Chlorzink bei erhöhter Tem-

peratur (KOHN, D. R. P. 208635; *C.* 1909 I, 1282). Mit Methylmagnesiumbromid reagiert Diacetonalkohol unter Bildung von 2.4-Dimethyl-pentandiol-(2.4) (LEMAIRE, *C.* 1909 I, 1982).

Oxim, 2-Methyl-pentanol-(2)-oxim-(4) $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Diacetonalkohol und Hydroxylamin (KOHN, LINDAUER, *M.* 23, 755). — Krystalle (aus Ligroin + Äther). Sintert bei 54° und schmilzt bei 57,5—58,5°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, schwer in Benzol, Petroläther. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol oder mit Natriumamalgam 4-Amino-2-methyl-pentanol-(2).

Diacetonphosphortrichlorid $C_6H_{10}O_2Cl_3P = (CH_3)_2C(O\cdot PCl_2)\cdot CHCl\cdot CO\cdot CH_3$ (?) und **Diacetonphosphorchlorobromid** $C_6H_{10}O_2ClBr_2P = (CH_3)_2C(O\cdot PClBr)\cdot CHBr\cdot CO\cdot CH_3$ (?) s. S. 648.

β-Oxo-δ-isoamylsulfon-δ-methyl-pentan, Isoamylsulfondihydromesityloxyd $C_{11}H_{22}O_3S = (CH_3)_2C(SO_2\cdot C_5H_{11})\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kondensation von Mesityloxyd mit Isoamylmercaptan mittels HCl und Oxydation des entstehenden Öles mit $KMnO_4$ (POSNER, *B.* 35, 807). — Prismen. F: 71°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, sehr wenig in Wasser.

β.β.δ-Tris-äthylthio-δ-methyl-pentan, „Mesityl-oxyd-sesquimercaptol" $C_{12}H_{26}S_3 = (CH_3)_2C(S\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C(S\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Kondensation von Mesityloxyd mit Äthylmercaptan durch Chlorwasserstoffgas (POSNER, *B.* 34, 1398; vgl. P., *B.* 35, 801). — Öl. — Geht bei der Oxydation in β.β.δ-Tris-äthylsulfon-δ-methyl-pentan (s. u.) über.

β.β.δ-Tris-äthylsulfon-δ-methyl-pentan, „Mesityloxyd-trisulfon" $C_{12}H_{26}O_6S_3 = (CH_3)_2C(SO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C(SO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation des Mesityloxydsesquimercaptols (s. o.) mittels $KMnO_4$ (POSNER, *B.* 34, 1399). — Krystalle. F: 100°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

9. ***2-Methyl-pentanol-(5)-on-(4), α-Oxy-β-oxo-δ-methyl-pentan, Oxymethyl-isobutyl-keton*** $C_6H_{12}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$.

Äthyläther, Äthoxymethyl-isobutyl-keton $C_8H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthoxyacetonitril und Isobutylmagnesiumbromid bei nachfolgender Zersetzung des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure (SOMMELET, *A. ch.* [8] 9, 520; *Bl.* [4] 1, 388). — Etwas ölige Flüssigkeit. Kp_{20}: 73—74°; Kp_{14}: 67,5—68,5°. D_4^{0}: 0,8912. Unlöslich in Wasser. Zersetzt sich mit der Zeit.

10. ***3-Methyl-pentanol-(1)-on-(2), α-Oxy-β-oxo-γ-methyl-pentan*** $C_6H_{12}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$.

Methyläther, α-Methoxy-β-oxo-γ-methyl-pentan $C_7H_{14}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von γ-Chlor-α.α-diäthyl-acetessigsäureäthylester mit Natriummethylatlösung (JAMES, *A.* 231, 240). — Acetalähnlich riechende Flüssigkeit von brennendem Geschmack. Kp: 130—132°. D^{20}: 0,855. Unlöslich in Wasser. Mit Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar. Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit.

Äthyläther des 3-Chlor-3-methyl-pentanol-(1)-oxims-(2) $C_8H_{16}O_2NCl = CH_3\cdot CH_2\cdot CCl(CH_3)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus gem.-Methyläthylallyl-äthyl-äther $(CH_3)(C_2H_5)C:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$ und NOCl (IPATJEW, Ж. 31, 437; *C.* 1899 II, 176). — F: 67—69°.

11. ***3-Methyl-pentanol-(3)-on-(2), γ-Oxy-β-oxo-γ-methyl-pentan*** $C_6H_{12}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO\cdot CH_3$.

Nitrat des 3-Methyl-pentanol-(3)-oxims-(2) $C_6H_{12}O_4N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(O\cdot NO_2)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Methyl-penten-(2) $CH_3\cdot CH:C(CH_3)(C_2H_5)$, Amylnitrit und Salpetersäure in Essigsäure (IPATJEW, Ж. 31, 448; *C.* 1899 II, 178). — F: 85° (Zers.).

12. ***3-Methyl-pentanol-(4)-on-(2), δ-Oxy-β-oxo-γ-methyl-pentan*** $C_6H_{12}O_2 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Natriumamalgam auf in Wasser und etwas $NaHCO_3$ gelöstes Methyl-acetylaceton unter Einleiten von CO_2, neben 3-Methyl-pentandiol-(2.4) (ZELINSKY, ZELIKOW, *B.* 34, 2862). — *Darst.* Eine Lösung von 1 g KCN in 2 ccm Wasser fügt man zu 25 g Methyläthylketon, kühlt das Gemisch auf —10° ab, gibt in kleinen Portionen unter beständigem Umrühren 9 g frisch destillierten Acetaldehyd hinzu, kühlt noch 7—8 Stunden mit Eiswasser und extrahiert mit Äther (SALKIND, Ж. 37, 484; *C.* 1905 II, 752). — Kp_{760}: 186—188°; Kp_{16}: 82—83°; Kp_{10}: 74—75°; D_4^{0}: 0,9779; D_4^{17}: 0,9651 (S.). Kp_{30}: 104—107°; D_4^{17}: 0,9937; n_D^{17}: 1,4512 (Z., Z.). — Die Oxydation mit wäßr. $KMnO_4$ gibt Essigsäure (S.). Die Reduktion liefert 3-Methyl-pentandiol-(2.4) (S.).

13. *2.2-Dimethyl-butanol-(3)-al-(1), γ-Oxy-α-oxo-β.β-dimethyl-butan* $C_6H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CHO$. *B.* Man schüttelt ein äquimolekulares Gemisch von Isobutyraldehyd und Acetaldehyd mit gesättigter wäßr. Pottaschelösung und äthert aus (LILIENFELD, TAUSS, *M.* 19, 78). — Dickes Öl. Kp_{22}: 88—90°. — Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck, sowie beim Erhitzen mit Natriumacetatlösung auf 80° bis 90°, unter Bildung von Isobutyr- und Crotonaldehyd. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ 2.2-Dimethyl-butanol-(3)-säure-(1) neben Methyl-isopropyl-keton, bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam 2.2-Dimethyl-butandiol-(1.3).

Oxim, 2.2-Dimethyl-butanol-(3)-oxim-(1) $C_6H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Man kocht 2.2-Dimethyl-butanol-(3)-al-(1) mit Hydroxylaminhydrochlorid und Soda in alkoholisch-wäßr. Lösung (LILIENFELD, TAUSS, *M.* 19, 80). — Zähflüssiges, eigenartig riechendes Öl. Kp_{19}: 137—139°. — Mit Essigsäureanhydrid entsteht bei 8-stündigem Erhitzen auf 130—140° das acetylierte Nitril der 2.2-Dimethyl-butanol-(3)-säure-(1).

14. *2-Methyl-2-methylol-butanal-(1)* $C_6H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot OH) \cdot CHO$. *B.* Durch Kondensation äquimolekularer Mengen Methyläthylacetaldehyd und Formaldehyd mittels K_2CO_3 (NEUSTÄDTER, *A.* 351, 300). — Flüssig. Schwer löslich in Wasser. Kp_{16}: 93°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Geht beim Stehen in eine zähflüssige Modifikation über, die in einem Gemisch von CO_2 und Äther zu einer amorphen glasigen Masse erstarrt. — Reduziert alkalische Silberlösung. Gibt beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge die Verbindungen $C_2H_5 \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot OH)_2$ und $C_2H_5 \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$, Methyläthylessigsäure und Ameisensäure.

6. Oxy-oxo-Verbindungen $C_7H_{14}O_2$.

1. *2-Methyl-hexanol-(3)-on-(5), δ-Oxy-β-oxo-ε-methyl-hexan* $C_7H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Entsteht als Zwischenprodukt bei der Kondensation des Isobutyraldehydes mit Aceton, wenn äquimolekulare Mengen der Komponenten nach mehrtägigem Stehen über gesättigter Pottaschelösung nach und nach mit $10^0/_0$iger Natronlauge versetzt werden; sobald Kontraktion der Ölschicht eintritt, wird das Öl abgehoben, gewaschen und im Vakuum fraktioniert (FRANKE, KOHN, *M.* 20, 298). — Ölige, zähe Flüssigkeit von fadem Geruch. Kp_{16}: 90°. — Spaltet beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck leicht Wasser ab unter Bildung von Isobutylidenaceton. Gibt die Jodoformreaktion.

Oxim, 2-Methyl-hexanol-(3)-oxim-(5) $C_7H_{15}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. Öl. Kp_{16}: 126—129° (FRANKE, KOHN, *M.* 20, 900).

2. *2-Methyl-hexanol-(6)-on-(5), α-Oxy-β-oxo-ε-methyl-hexan, Oxymethyl-isoamyl-keton* $C_7H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$.

Äthyläther, Äthoxymethyl-isoamyl-keton $C_9H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthoxyacetonitril und Isoamylmagnesiumbromid bei nachfolgender Zers. des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure (BÉHAL, SOMMELET, *C. r.* 138, 91; *S., A. ch.* [8] 9, 520; *Bl.* [4] 1, 389). — Ziemlich bewegliche, etwas gelbliche Flüssigkeit von eigenartigem Geruch. Kp_{18}: 92,5°; Kp_{12}: 88°. Sehr wenig beständig.

3. *3-Methyl-hexanol-(6)-on-(2), ζ-Oxy-β-oxo-γ-methyl-hexan, δ-Acetoamylalkohol* $C_7H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch 3-stdg. Kochen von Methyl-γ-brompropyl-acetessigester $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br) \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$ mit $2^1/_2{}^0/_0$iger Kalilauge (neben seinem Anhydrid) (SACHS, *B.* 32, 61). — Öl. Kp_{30}: 127°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Wasser. — Geht bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in sein Anhydrid $C_7H_{12}O$ über.

4. *3-Methyl-hexanol-(2)-on-(4), ε-Oxy-γ-oxo-δ-methyl-hexan* $C_7H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Man stellt aus $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot COCl$ und $C_2H_5 \cdot ZnI$ das Acetat $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C_2H_5$ dar und verseift dieses mittels $10^0/_0$iger Kalilauge in der Kälte (BLAISE, HERMAN, *C. r.* 146, 1327; *A. ch.* [8] 20, 192). — Kp_{14}: 89—90°. — Liefert bei der Einw. von p-Nitrophenylhydrazin das p-Nitrophenylhydrazon $CH_3 \cdot CH:C(CH_3) \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot C_2H_5$.

5. *3-Methylol-hexanon-(4), β-Propionyl-butylalkohol* $C_7H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Man stellt aus $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot COCl$ und $C_2H_5 \cdot ZnI$ das Acetat $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot C_2H_5$ dar und verseift dieses mit wäßr. Kalilauge in der Kälte (BLAISE, HERMAN, *A. ch.* [8] 20, 175). — Kp_{12}: 102,5°.

6. *3-Äthyl-pentanol-(1)-on-(2), α-Oxy-β-oxo-γ-äthyl-pentan* $C_7H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$.

Äthyläther des 3-Chlor-3-äthyl-pentanol-(1)-oxims-(2) $C_9H_{18}O_2NCl$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CCl(C_2H_5)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus gem.-Diäthylallyl-äthyl-äther $(C_2H_5)_2C:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$ und NOCl (Ipatjew, Ж. 31, 436; *C.* 1899 II, 177). — Prismen. F: 88—89°.

7. *3-Äthyl-pentanol-(3)-on-(2), γ-Oxy-β-oxo-γ-äthyl-pentan* $C_7H_{14}O_2$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot C(OH)(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$.

Nitrat des 3-Äthyl-pentanol-(3)-oxims-(2) $C_7H_{14}O_4N_2$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot C(O\cdot NO_2)(C_2H_5)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Äthyl-penten-(2) $(C_2H_5)_2C:CH\cdot CH_3$, Amylnitrit und Salpetersäure in Essigsäure (Ipatjew, Ж. 31, 446; *C.* 1899 II, 178). — Prismen (aus Benzol). F: 80—81° (Zers.).

8. *2.2-Dimethyl-pentanol-(1)-on-(3), α-Oxy-γ-oxo-β.β-dimethyl-pentan, Oxypivalinsäure-äthylketon* $C_7H_{14}O_2$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Man stellt aus Acetoxypivalinsäurechlorid und $C_2H_5\cdot ZnI$ das Acetat $C_2H_5\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ dar und verseift dieses mittels 10%iger wäßr. Kalilauge in der Kälte (Blaise, Herman, *C. r.* 146, 480; *A. ch.* [8] 17, 376). — Flüssig. Kp_{10}: 88°. Molekularvolumen: Bl., *C. r.* 145, 1287; Bl., Maire, *A. ch.* [8] 15, 562. — Bei der Einw. von siedender 10%iger Kalilauge entstehen Ameisensäure (aus primär gebildetem Formaldehyd), Äthyl-isopropyl-keton (durch Umlagerung), Isopropyl-methovinyl-keton $(CH_3)_2CH\cdot CO\cdot C(CH_3):CH_2$, ein Dimeres des Isopropyl-methovinyl-ketons, eine Verbindung vom Schmelzpunkt 87° und α-Oxy-diisopropylketon $(CH_3)_2CH\cdot CO\cdot C(OH)(CH_3)_2$ (Bl., H., *C. r.* 146, 480, 700; *A. ch.* [8] 17, 381; 20, 173). Geht unter der Einw. von P_2O_5 bei 220° unter Umlagerung in $C_2H_5\cdot CO\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_3$ über; daneben entsteht etwas Propionsäure (Bl., H., *C. r.* 146, 1326; *A. ch.* [8] 20, 184).

Oxim, 2.2-Dimethyl-pentanol-(1)-oxim-(3) $C_7H_{15}O_2N$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus 2.2-Dimethyl-pentanol-(1)-on-(3) mit Hydroxylamin (Blaise, Herman, *A. ch.* [8] 17, 376). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 80°. Leicht löslich in Benzol.

9. *2.4-Dimethyl-pentanol-(3)-al-(1), γ-Oxy-α-oxo-β.δ-dimethyl-pentan, Isobutyrpropionaldol* $C_7H_{14}O_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Durch Kondensation von Isobutyraldehyd mit Propionaldehyd mittels K_2CO_3-Lösung (M. Kohn, *M.* 22, 23, 311). — Flüssig. Kp_{20}: 98—100°. Liefert bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck eine geringe Menge des entsprechenden ungesättigten Aldehyds $(CH_3)_2CH\cdot CH:C(CH_3)\cdot CHO$ neben viel Isobutyraldehyd und Propionaldehyd. Durch Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen die Säure $(CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ und Isobuttersäure neben wenig Essigsäure und Propionsäure.

Oxim, 2.4-Dimethyl-pentanol-(3)-oxim-(1) $C_7H_{15}O_2N$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus Isobutyrpropionaldol mit Hydroxylamin (M. Kohn, *M.* 22, 28). — Dickes Öl. Kp_{21}: 144°.

10. *2.4-Dimethyl-pentanol-(1)-on-(3), α-Oxy-γ-oxo-β.δ-dimethyl-pentan, β-Oxy-diisopropyl-keton* $C_7H_{14}O_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Man stellt aus $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot COCl$ und $(CH_3)_2CH\cdot ZnI$ das Acetat $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$ dar und verseift dieses mit wäßr. Kalilauge (Blaise, Herman, *A. ch.* [8] 17, 397). — Flüssig. Kp_{10}: 80°.

11. *2.4-Dimethyl-pentanol-(2)-on-(3), β-Oxy-γ-oxo-β.δ-dimethyl-pentan, α-Oxy-diisopropylketon* $C_7H_{14}O_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CO\cdot C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von siedender 50%iger wäßr. Kalilauge und etwas Methylalkohol auf Acetoxypivalinsäureäthylketon $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot C_2H_5$ (Blaise, Herman, *C. r.* 146, 480, 702; *A. ch.* [8] 17, 381, 383; *A. ch.* [8] 20, 174). — Flüssig, nach Campher riechend. Kp_{15}: 62—63°. Geht mit 50%iger Schwefelsäure leicht in Isopropyl-isopropenyl-keton $(CH_3)_2CH\cdot CO\cdot C(CH_3):CH_2$ über.

12. *3.3-Dimethyl-pentanol-(4)-on-(2), δ-Oxy-β-oxo-γ.γ-dimethyl-pentan* $C_7H_{14}O_2$ = $CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Man kondensiert 50 g Methylisopropylketon mit 20 g Acetaldehyd mittels einer Lösung von 2 g KCN in 4 g Wasser (Salkind, Ж. 37, 488; *C.* 1905 II, 752). — Flüssig. Kp_{18}: 79—80° (nicht vollständig rein). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam 3.3-Dimethyl-pentandiol-(2.4).

13. *Acetisovaleraldol* $C_7H_{14}O_2$ = $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(CHO)\cdot CH(CH_3)_2$ oder $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CHO$. Zur Konstitution vgl.: Wogrinz, *M.* 24, 245; Ehrenfreund, *M.* 26, 1009. — *B.* Durch Kondensation von Acetaldehyd mit Isovaleraldehyd mittels K_2CO_3-Lösung (W., *M.* 22, 1, 311). — Flüssig. Kp_{20}: 100—110° (W., *M.* 22, 4); Kp_{16}: 85° (E., *M.*

26, 1005). Löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Geht beim Stehen unter Erwärmung in eine zähflüssige dimolekulare Modifikation über (W.). — Gibt beim Erhitzen für sich oder mit Natriumacetat den ungesättigten Aldehyd $C_7H_{12}O$ (W., *M.* 22, 9; E., *M.* 26, 1006). Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Isovaleriansäure und β-Oxy-α-isopropyl-buttersäure (?) (W., *M.* 22, 7; 24, 248; E., *M.* 26, 1006).

Oxim $C_7H_{15}O_2N = CH_3·CH(OH)·CH(CH:N·OH)·CH(CH_3)_2$ oder $(CH_3)_2CH·CH_2·CH(OH)·CH_2·CH:N·OH$. *B.* Aus Acetisovaleraldol mit Hydroxylamin (Wogrinz, *M.* 22, 5; Ehrenfreund, *M.* 26, 1006). — Zähflüssig. Kp_{25}: 144°.

7. Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_{16}O_2$.

1. ***Octanol-(5)-on-(4), ε-Oxy-δ-oxo-octan, Butyroin*** $C_8H_{16}O_2 = CH_3·CH_2·CH_2·CH(OH)·CO·CH_2·CH_2·CH_3$. *B.* Man kocht den durch Einw. von Natrium auf Butyrylchlorid in feuchtem Äther entstehenden Buttersäureester des Di-n-propyl-acetylenglykols $C_3H_7·C(O·CO·C_3H_7):C(O·CO·C_3H_7)·C_3H_7$ (10 Tle.) mit einer Lösung von KOH (12 Tle.) in Wasser (50 Tle.) (Basse, Klinger, *B.* 31, 1218; vgl. K., Schmitz, *B.* 24, 1273). Man trägt allmählich 1 Mol.-Gew. Buttersäureäthylester in die auf 0° abgekühlte Suspension von 2 At.-Gew. Natrium in trocknem Äther oder Benzol ein. Zur Beendigung der Reaktion läßt man noch 1 Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen; darauf gießt man auf Eis. Als Nebenprodukte entstehen geringe Mengen von Dibutyryl (Bouveault, Locquin, *C. r.* 140, 1594; *Bl.* [3] 35, 631, 638). — Flüssigkeit. Kp: 180—190° (Klinger, Schmitz, *B.* 24, 1273); Kp_{155}: 150—154° (Anderlini, *G.* 25 II, 129); Kp_{20}: 95° (Bouveault, Locquin, *C. r.* 140, 1594); Kp_{10}: 85° (Bou., L., *Bl.* [3] 35, 638). D^0_4: 0,9367 (Bou., L., *C. r.* 140, 1594); $D^{16,7}_4$: 0,91075 (A., *G.* 25 II, 165). $n^{16,7}_D$: 1,43455 (A., *G.* 25 II, 165). — Butyroin gibt beim Erhitzen über 150° etwas Dibutyryl und Polymerisationsprodukte (Bou., L., *Bl.* [3] 35, 638). Reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme (Basse, Klinger, *B.* 31, 1218). Gibt durch Erhitzen mit reduziertem Kupfer bei 250° Dibutyryl (Bou., L., *C. r.* 140, 1699; *Bl.* [3] 35, 652). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol zwei stereoisomere Octandiole-(4.5) und Octanol-(4) (Bou., L., *C. r.* 140, 1699; *Bl.* [3] 35, 644, 646). Auch beim Erhitzen mit konz. Kalilauge im Autoklaven entsteht etwas des Gemisches der beiden stereoisomeren Glykole $C_3H_7·CH(OH)·CH(OH)·C_3H_7$ (Bou., L., *Bl.* [3] 35, 639). Beim Kochen mit konz. Kalilauge im Luftstrom entsteht Dipropylglykolsäure (Klinger, Schmitz, *B.* 24, 1273; K., Basse, *B.* 31, 1218; vgl. Bou., L., *Bl.* [4] 5, 1138). Unter dem Einfluß von $^1/_5$ seines Gewichtes an konz. Schwefelsäure geht Butyroin wesentlich in ein Produkt von der Zusammensetzung $C_{16}H_{28}O_2$ (?) (Kp_{12}: 155—157°; D: 0,939) über (Bou., L., *C. r.* 140, 1595; *Bl.* [3] 35, 641). Die Natriumverbindung des Butyroins liefert bei der Einw. von Essigester das Lacton

$$\begin{array}{l} C_3H_7·CH \text{----} CH_2 \\ C_3H_5·CH:C\text{—}O\text{—}CO \end{array}$$

(Syst. No. 2460) (Bou., L., *C. r.* 144, 852; *A. ch.* [8] 19, 188, 190; *Bl.* [4] 5, 1137, 1142). Beim Erhitzen von Butyroin mit Brenztraubensäure entsteht sein Brenztraubensäureester (Bou., L., *Bl.* [3] 35, 640). Butyroin gibt mit Phenylhydrazin das Osazon des Dibutyryls $C_3H_7·C(:N·NH·C_6H_5)·C(:N·NH·C_6H_5)·C_3H_7$ (Basse, Klinger, *B.* 31, 1219). Mit Harnstoff und Alkohol auf 140° erhitzt, liefert es Di-n-propyl-acetylenmonoureid

$$\begin{array}{l} C_3H_7·C·NH \\ \quad\;\; \ddot{} \\ C_3H_7·C·NH \end{array} \!\!>\! CO,$$

mit Thioharnstoff entsteht die entsprechende Thioverbindung (Ba., K., *B.* 31, 1221).

Oxim, Octanol-(5)-oxim-(4), Butyroin-oxim $C_8H_{17}O_2N = CH_3·CH_2·CH_2·CH(OH)·C(:N·OH)·CH_2·CH_2·CH_3$. *B.* Aus Dibutyryl und Hydroxylamin (Münchmeyer, *B.* 19, 1846; vgl. Klinger, Schmitz, *B.* 24, 1274). Aus Butyroin und Hydroxylamin (Bouveault, Locquin, *C. r.* 140, 1699; *Bl.* [3] 35, 638). — Zähe Flüssigkeit, die bei —10° nicht erstarrt (B., L.). Kp_{10}: 143° (B., L.).

2. ***2-Methyl-heptanol-(2)-on-(6), ζ-Oxy-β-oxo-ζ-methyl-heptan*** $C_8H_{16}O_2 = (CH_3)_2C(OH)·CH_2·CH_2·CH_2·CO·CH_3$. *B.* Bei 4—6-stündigem Schütteln von 30 Tln. 2-Methyl-hepten-(2)-on-(6) mit 300 Tln. 35%iger Schwefelsäure (Rupe, Schlochoff, *B.* 38, 1504; vgl. Verley, *Bl.* [3] 17, 186). Beim Schütteln von Trimethyldehydrohexon

$$\begin{array}{l} CH_2·CH_2·CH \\ (CH_3)_2C\;-O\text{—}C·CH_3 \end{array}$$

mit verdünnter Schwefelsäure (V., *Bl.* [3] 17, 189). Bei 3 Monate langem Stehen von 5-Jodpentanon-(2) $CH_2I·[CH_2]_3·CO·CH_3$ mit Aceton und Zinkstreifen und darauf folgender Zersetzung mit Wasser (V., *Bl.* [3] 17, 192). — Krystalle. F: 68°; Kp_{23}: 124° (V., *Bl.* [3] 17, 186). — Zerfällt bei der Destillation in Wasser und Trimethyldehydrohexon (V., *Bl.* [3] 17, 188). Verbindet sich direkt mit HCl zu 2-Chlor-2-methyl-

heptanon-(6) (V., *Bl.* [3] 17, 186). Liefert bei der Behandlung mit Blausäure das Nitril der Cinensäure (RUPE, SCHLOCHOFF, *B.* 38, 1505).

Oxim, 2-Methyl-heptanol-(2)-oxim-(6) $C_8H_{17}O_2N = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-heptanol-(2)-on-(6) und Hydroxylamin (VERLEY, *Bl.* [3] 17, 189). — Zähflüssiger Sirup. Kp_{22}: 172°. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

β.β.ζ-Trisäthylsulfon-ζ-methyl-heptan $C_{14}H_{30}O_6S_3 = (CH_3)_2C(SO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(SO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_3$. *B.* Man oxydiert das durch Kondensation von Methylheptenon $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ mit Methylmercaptan entstehende Produkt (POSNER, *B.* 37, 508).

3. ***2-Methyl-heptanol-(3)-on-(6), ε-Oxy-β-oxo-ζ-methyl-heptan*** $C_8H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* In kleiner Menge neben 2-Methyl-heptanol-(2)-on-(6) bei $^1/_4$-stündigem Schütteln von (1 Tl.) 2-Methylhepten-(2)-on-(6) mit 10 Tln. 50%iger Schwefelsäure (VERLEY, *Bl.* [3] 17, 190). — Kp_{27}: 127°. D: 0,950. n_D^{22}: 1,456. — Beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ im Vakuum entstehen 2-Methylhepten-(2)-on-(6) und C_8H_{12} (Kp: 130°). Bei der Kombination mit Phenylhydrazin entsteht die Verbindung

$(CH_3)_2CH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2$
$C_6H_5\cdot N \cdot N : C\cdot CH_3$ (Syst. No. 3461).

4. Derivat eines ***2-Methyl-heptanolons-(6) mit ungewisser Hydroxylstellung.***

Tribrom-2-methyl-heptanolon-(6) $C_8H_{13}O_2Br_3$. *B.* Beim Schütteln von 1 Mol-Gew. 2-Methyl-hepten-(2)-on-(6) mit einer gekühlten Lösung von 3 Mol.-Gew. Brom in 2 Mol.-Gew. Natronlauge (TIEMANN, SEMMLER, *B.* 26, 2723; vgl. T., KRÜGER, *B.* 28, 2126). — Krystalle (aus Ligroin). F: 98—99°. Unbeständig.

5. ***4-Methyl-heptanol-(4)-on-(3), δ-Oxy-γ-oxo-δ-methyl-heptan*** $C_8H_{16}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$.

Nitrat des 4-Methyl-heptanol-(4)-oxims-(3) $C_8H_{16}O_4N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(O\cdot NO_2)(CH_3)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Man läßt Amylnitrit und Salpetersäure (D: 1,38) auf Methylpropyläthyläthylen $(C_3H_7)(CH_3)C:CH\cdot C_2H_5$ in Gegenwart von Essigsäure einwirken (IPATJEW, SSOLONINA Ж. 33, 500; *C.* 1901 II, 1201). — F: 108—109°.

6. ***3-Äthyl-hexanol-(3)-on-(4), δ-Oxy-γ-oxo-δ-äthyl-hexan*** $C_8H_{16}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(OH)(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Semiorthooxalsäureester $C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot C(O\cdot C_2H_5)_3$ und 5 Mol. $C_2H_5\cdot MgI$ (BLAISE, MAIRE, *C. r.* 145 74; *A. ch.* [8] 15, 565). — Flüssig. Kp_{11}: 68°. — Liefert durch Abspaltung von Wasser 3-Äthyl-hexen-(2)-on-(4).

7. ***2.5-Dimethyl-hexanol-(4)-on-(3), δ-Oxy-γ-oxo-β.ε-dimethyl-hexan, Isobutyroin*** $C_8H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Verseifung des bei der Einw. von Natrium auf Isobutyrylchlorid in feuchtem Äther entstehenden Isobuttersäureesters des Di-isopropyl-acetylenglykols mit wäßr. Kalilauge, neben Isobuttersäure (BASSE, KLINGER, *B.* 31, 1221). Aus Isobuttersäureester und Natrium in Gegenwart von absol. Äther oder Benzol in der Kälte, neben sehr wenig Diisobutyryl (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] 35, 631, 642). — Öl von campherartigem Geruch. Kp_{760}: 152—154° (BA., K.); Kp_{28}: 83° (BOU., L. *Bl.* [3] 35, 642); Kp_{14}: 75—77° (BA., K.). D: 0,931 (BOU., L., *Bl.* [3] 35, 642). — Beim Überleiten von Isobutyroin über reduziertes Kupfer bei 220° entsteht Diisobutyryl (BOU., L., *Bl.* [3] 35, 653). Vereinigt sich mit Harnstoff zu Di-isopropyl-acetylen-monoureid $\begin{matrix}C_3H_7\cdot C\cdot NH \\ C_3H_7\cdot C\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!CO$ (Syst. No. 3564) (B., K., *B.* 31, 1221).

Oxim, 2.5-Dimethyl-hexanol-(4)-oxim-(3) $C_8H_{17}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Hydroxylamin-Hydrochlorid und Zinkoxyd auf Isobutyroin (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] 35, 642). — Krystalle (aus Petroläther und absol. Alkohol). F: 110—111°. Kp_{14}: 137°.

8. ***2.2.4-Trimethyl-pentanol-(3)-al-(1), γ-Oxy-α-oxo-β.β.δ-trimethyl-pentan, Di-isobutyraldehyd, Isobutyraldol*** $C_8H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CHO$. *B.* Aus Isobutyraldehyd durch Einw. von wäßr. Kalilauge (BRAUCHBAR, *M.* 17, 643), von alkoholischer Natronlauge (FRANKE, *M.* 17, 672; vgl. URBAIN, *Bl.* [3] 13, 1048), von Pottaschelösung (BRAUCHBAR, *M.* 17, 643; KIRCHBAUM. *M.* 25, 249), von Kalkwasser (HERRMANN, *M.* 25, 188), von Cyankalium (TAIPALE, *C.* 1909 II, 1841). — *Darst.* Man läßt auf Isobutyraldehyd ein gleiches Volum gesättigter Pottaschelösung 17 Tage einwirken (BR., *M.* 17, 643; KI., *M.* 25, 260). — Flüssig. Kp_{16}: 96° (KOHN, *M.* 21, 95); Kp_{15}: 122—124°

(Kl., *M.* 25, 261); Kp_{15}: 123—125° (Herrmann, *M.* 25, 189); Kp_{10}: 108—110° (Kl., *M.* 25, 261). Das flüssige Isobutyraldol krystallisiert unter gewissen Bedingungen (Brauchbar, *M.* 17, 637; Musselius, *C.* 1908 II, 1413) zu Nadeln, die bei 96,5—97° schmelzen und bei der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung auf die Formel $(C_8H_{16}O_2)_2$ passende Werte geben (Brauchbar, *M.* 17, 637; Musselius, *C.* 1908 II, 1413). — Isobutyraldol zersetzt sich bei der Destillation unter Atmosphärendruck zu Isobutyraldehyd (B., *M.* 17, 643). Gibt bei der Oxydation mit Permanganat und verd. Schwefelsäure 2.2.4-Trimethyl-pentanol-(3)-säure-(1) (B., *M.* 17, 646; Franke, *M.* 17, 674). Die Reduktion mit Natriumamalgam in verd. Schwefelsäure bei Gegenwart von Alkohol gibt 2.2.4-Trimethyl-pentandiol-(1.3) (B., *M.* 17, 645; vgl. Urbain, *Bl.* [3] 13, 1049). Eben dieses entsteht auch bei längerer Einw. von Kalilauge auf Isobutyraldol (B., *M.* 17, 642). Isobutyraldol reagiert mit Hydrazin unter Bildung von Isobutylidenazin (Franke, *M.* 19, 524).

Bis-[$\alpha.\gamma$-dioxy-$\beta.\beta.\delta$-trimethyl-pentyl]-phosphinsäure $C_{16}H_{35}O_6P = [(CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(OH)-]_2PO\cdot OH$. *B.* Bei 3-tägigem Erhitzen auf 100° (im CO_2-Strome) von 20 g Isobutyraldehyd mit 4,5 g H_3PO_2, gelöst in 5 ccm Wasser (Ville, *A. ch.* [6] 23, 343). — Tafeln (aus Alkohol). F: 140—142°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Reduziert nicht ammoniakalische Silberlösung. — $Ba(C_{16}H_{34}O_6P)_2 + 2H_2O$. Krusten. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2.2.4-Trimethyl-pentanol-(3)-oxim-(1), Isobutyraldol-oxim $C_8H_{17}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus Isobutyraldol und Hydroxylamin (Brauchbar, *M.* 17, 645). — Zähflüssiges Öl. Kp_{16}: 140°. — Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Acetylderivat des 2.2.4-Trimethylpentanol-(3)-nitrils-(1) (Franke, *M.* 17, 675).

8. Oxy-oxo-Verbindungen $C_9H_{18}O_2$.

1. ***4-Äthyl-heptanol-(4)-on-(3)***. *δ-Oxy-γ-oxo-δ-äthyl-heptan* $C_9H_{18}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$.

Nitrat des 4-Äthyl-heptanol-(4)-oxims-(3) $C_9H_{18}O_4N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(O\cdot NO_2)(C_2H_5)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Man läßt Amylnitrit und HNO_3 auf 4-Äthylhepten-(3) in Gegenwart von Essigsäure einwirken (Ipatjew, Ssolonina, Ж. 33, 501; *C.* 1901 II, 1201). — Krystallinisch. F: 92°.

2. ***2.2.5-Trimethyl-hexanol-(3)-al-(1)***, *γ-Oxy-α-oxo-$\beta.\beta.\varepsilon$-trimethyl-hexan, Isobutyr-isovaler-aldol* $C_9H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CHO$. *B.* Durch Kondensation von Isobutyraldehyd mit Isovaleraldehyd mittels Pottasche oder festem Kali (Lilienfeld, Tauss, *M.* 19, 71). — Flüssig. In Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ 2.2.5-Trimethyl-hexanol-(3)-säure-(1), bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam 2.2.5-Trimethyl-hexandiol-(1.3). Zerfällt beim Erhitzen mit Natriumacetatlösung in Isobutyr- und Isovaleraldehyd.

3. ***2.3.5-Trimethyl-hexanol-(3)-on-(4)***, *δ-Oxy-γ-oxo-$\beta.\delta.\varepsilon$-trimethyl-hexan* $C_9H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Diisobutyryl und $CH_3\cdot MgI$ nach Grignard (Bouveault, Locquin, *Bl.* [3] 35, 654). — Flüssig. Kp_{11}: 75—80°.

4. ***Oxoctenol*** $C_9H_{18}O_2 = (CH_3)_2C\cdot C(OH)\cdot C(CH_3)_2$ (mit O-Brücke zwischen den beiden $C(CH_3)_2$-Gruppen) s. Syst. No. 2380.

9. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_{20}O_2$.

1. ***2.7-Dimethyl-octanol-(5)-on-(4)***. *ε-Oxy-δ-oxo-$\beta.\eta$-dimethyl-octan, Isovaleroin* $C_{10}H_{20}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Isovaleriansäure-diisobutyl-acetylenglykolester $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C[O\cdot OC\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]:C[O\cdot OC\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ mit alkoholischem Kali (Klinger, Schmitz, *B.* 24, 1275). — Öl. Kp_{97}: 153—155° (Anderlini, *G.* 25 II, 165); Kp_{12}: 85—95° (K., Sch., *B.* 24, 1275). $D^{17,4}_{4}$: 0,90156. $n^{17,4}_{D}$: 1,43639 (A., *G.* 25 II, 129). — Bei der Einw. von Essigester auf die Natriumverbindung des Isovaleroins entsteht das Lacton

$(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH$——$CH_2$
$(CH_3)_2CH\cdot CH:C$—O—CO

(Bouveault, Locquin, *C. r.* 144, 853; *Bl.* [4] 5, 1143). Isovaleroin liefert beim Erhitzen mit Alkalilauge unter Durchleiten von Luft Diisobutylglykolsäure (Basse, Klinger, *B.* 31, 1224). Über Einw. von Harnstoff und Thioharnstoff vgl. Basse, Klinger, *B.* 31, 1223.

Oxim $C_{10}H_{21}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isovaleroin und Hydroxylamin (Basse, Klinger, *B.* 31, 1223). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). F: 128°.

2. ***2.6-Dimethyl-3-methylal-heptanol-(4), γ-Oxy-α-oxo-ε-methyl-β-isopropyl-hexan, Isovaleraldol*** $C_{10}H_{20}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CHO) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus reinem Isopropylacetaldehyd beim Stehen mit gesättigter Pottaschelösung oder durch festes Kali in Gegenwart von wenig Wasser (RAINER, *M.* 25, 1038; vgl. KOHN, *M.* 18, 189). — Nadeln. F: 83—84°. Kp: 200° (partielle Zersetzung); Kp_9: 110°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, schwer löslich in verd. Alkohol, unlöslich in Wasser. — Wird durch feuchtes Silberoxyd oder durch Kaliumpermanganat zu 2.6-Dimethyl-3-methylsäure-heptanol-(4) und Isovaleriansäure oxydiert (R.). Zerfällt mitunter bei der Destillation im Vakuum in Isovaleraldehyd (K.). Geht beim Erhitzen unter Luftdruck, bei Einw. von Schwefelsäure, KOH oder Pottasche in α-Isopropyl-β-isobutyl-acrolein $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH : C(CHO) \cdot CH(CH_3)_2$ über (K.).

Oxim $C_{10}H_{21}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH : N \cdot OH) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Isovaleraldol und alkoh. Hydroxylamin (RAINER, *M.* 25, 1042). — Gelbliche zähe Flüssigkeit von schwachem, unangenehmem Geruch. Kp_{14}: 157°. Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum. — Bildet bei der Einw. von Essigsäureanhydrid das Nitril der α-Isopropyl-β-isobutyl-acrylsäure $(CH_3)_2CH \cdot CH \cdot CH : C(CN) \cdot CH(CH_3)_2$ (KOHN, *M.* 18, 194).

3. ***2.2.5.5-Tetramethyl-hexanol-(4)-on-(3), δ-Oxy-γ-oxo-β.β.ε.ε-tetramethyl-hexan, Pivaloin*** $C_{10}H_{20}O_2 = (CH_3)_3C \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Durch 8—10-tägige Einw. von Natrium auf Trimethylessigsäuremethylester in Benzol bei gewöhnlicher Temperatur (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] 35, 642). — Nadeln (aus Äther). Schmilzt bei 81° unter Sublimation. Kp_{10}: 80°. Schwer löslich in Petroläther. Leicht flüchtig mit Wasser- und Benzoldämpfen (B., L.). — Geht beim Überleiten über fein verteiltes Kupfer bei 300° in Dipivaloyl $(CH_3)_3C \cdot CO \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$ über (B., L., *Bl.* [3] 35, 657). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol lediglich 2.2.5.5-Tetramethyl-hexanol-(3) (B., L., *Bl.* [3] 35, 656).

10. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{12}H_{24}O_2$.

Dodecanol-(7)-on-(6), η-Oxy-ζ-oxo-dodecan, Capronoin $C_{12}H_{24}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. (Zur Benennung vgl.: BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* 140, 1699 Anm.; *Bl.* [3] 35, 633 Anm.) *B.* Durch Einw. von Natrium auf Capronsäureäthylester in Äther oder Benzol bei 0°, später bei Zimmertemperatur (B., L., *C. r.* 140, 1595; *Bl.* [3] 35, 631, 641). — Flüssigkeit. Kp_{16}: 142°; Kp_9: 130—132°; D_4^0: 0,910 (B., L.). — Gibt beim Überleiten über reduziertes Kupfer bei 250° Dicaproyl (B., L., *C. r.* 140, 1699; *Bl.* [3] 35, 652). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol ein Gemisch von 2 stereoisomeren Dodecandiolen-(6.7) und Dodecanol-(6) (B., L., *C. r.* 140, 1699; *Bl.* [3] 35, 644, 648). Geht bei der Destillation oder unter dem Einfluß einer Spur von konz. Schwefelsäure in der Hauptsache in ein Produkt von der Zusammensetzung $C_{24}H_{44}O_3$ (?) (zähe Flüssigkeit; Kp_{10}: 225—230°) über (B., L., *C. r.* 140, 1595; *Bl.* [3] 35, 632, 642). Bei der Einw. von Essigester auf die Natriumverbindung des Capronoins entsteht das Lacton

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH —— CH_2 \\ CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH : C — O — CO \end{array}$$ (B., L., *C. r.* 144, 853; *Bl.* [4] 5, 1143).

11. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{18}H_{36}O_2$.

Ein Oxyaldehyd $C_{18}H_{36}O_2$ scheint bei der Zersetzung von Ölsäureozonid (s. bei Ölsäure, Syst. No. 163) zu entstehen (vgl. MOLINARI, BAROSI, *B.* 41, 2798).

b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_2$.

1. Propen-(1)-ol-(1)-al-(3), β-Oxy-acrolein $C_3H_4O_2 = HO \cdot CH : CH \cdot CHO$. Vgl. Malondialdehyd, S. 765.

β-Äthoxy-acrolein-diäthylacetal, α.γ.γ-Triäthoxy-propylen $C_9H_{18}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH : CH \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Propargylaldehyddiäthylacetal und alkoh. Natriumäthylat bei 100° (CLAISEN, *B.* 36, 3668). Aus α-Brom-β-äthoxy-propionaldehyddiäthylacetal und alkoh. Kalilauge (C., *B.* 36, 3670). — Öl. Kp: 190—193°. Siedet nicht unzersetzt. — Löst sich in Wasser unter Abspaltung von Alkohol und Bildung des Malondialdehyds bezw. β-Oxyacroleins.

2. Buten-(2)-ol-(4)-al-(1), γ-Oxy-crotonaldehyd $C_4H_6O_2 = HO \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CHO$.

Äthyläther, γ-Äthoxy-crotonaldehyd $C_6H_{10}O_2 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CHO$. *B.* Durch Erhitzen von Äthoxyacetaldol $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CHO$ mit entwässertem Natriumacetat auf 120—130° im CO_2-Strom (EISSLER, POLLAK, *M.* **27**, 1140). — Wasserhelle Flüssigkeit. Kp: 157°. — Addiert 2 Atome Brom.

3. Penten-(2)-ol-(2)-on-(4), α-Oxyäthyliden-aceton $C_5H_8O_2 = CH_3\cdot C(OH):CH\cdot CO\cdot CH_3$. Vgl. Acetylaceton S. 777.

Äthyläther, α-Äthoxyäthyliden-aceton $C_7H_{12}O_2 = CH_3\cdot C(O\cdot C_2H_5):CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben 3-Äthylpentandion-(2.4) durch 36-stündiges Stehen des Silbersalzes des Acetylacetons mit C_2H_5I bei höchstens 30° (CURTISS, *Am.* **17**, 435). Man trennt beide Körper durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge bei 0°, welche nur Äthylpentandion aufnimmt. — Flüssig. Kp_{15}: 71,5—72°.

Über Verbindungen, die als Borsäureester, Kieselsäureester und Titansäureester des Penten-(2)-ol-(2)-ons-(4) aufgefaßt werden können s. bei Salzen des Acetylacetons, S. 784.

4. 2-Methyl-penten-(2)-ol-(3)-on-(4), Oxy-mesityloxyd $C_6H_{10}O_2 = (CH_3)_2C:C(OH)\cdot CO\cdot CH_3$.

Methyläther, Methoxy-mesityloxyd $C_7H_{12}O_2 = (CH_3)_2C:C(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch 20-stündiges Kochen von Brommesityloxyd mit Natriummethylatlösung (PAULY, LIEBCK, *B.* **33**, 503). — Flüssig. Kp: 167—168°. D_4^{11}: 0,9713.

5. 2.2-Dimethylpenten-(3)-ol-(1)-al-(5) $C_7H_{12}O_2 = HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH:CH\cdot CHO$. *B.* Aus $HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CHO$ und festem K_2CO_3 bei 110° im Rohr in CO_2-Atmosphäre (BUSCH, GOLDENTHAL, *M.* **27**, 1163). — Feine gelblichweiße Nadeln. F: 49—50°. Sublimiert unter 15 mm Druck bei 65°. — Oxydiert sich an der Luft zur entsprechenden Säure $C_7H_{12}O_3$ (Syst. No. 224). Addiert Brom.

6. Crotonisobutyraldol $C_8H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot C(CHO):CH\cdot CH_3$ oder $CH_3\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CHO$. *B* Durch Kondensation von Isobutyraldehyd und Crotonaldehyd mittels Pottasche (PLATTENSTEINER, *M.* **22**, 14; LIEBEN, *M.* **22**, 311). — Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum. Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Gibt bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam ein Glykol $C_8H_{16}O_2$. Bildet ein flüssiges Oxim $C_8H_{15}O_2N$ (P., *M.* **22**, 16).

7. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_{18}O_2$.

1. *2.2.4-Trimethyl-hepten-(4)-ol-(3)-al-(1)* $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CHO$. *B.* Aus Methyläthylacrolein, Isobutyraldehyd und alkoh. Kali (MORAWETZ, *M.* **26**, 128). — Dickflüssiges gelbes Öl. Kp_{11}: 130—140°. — Addiert 2 Atome Brom.

Oxim $C_{10}H_{19}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH:N\cdot OH$. — Dickes gelbes Öl. Kp_{18}: 160—170° (MORAWETZ, *M.* **26**, 129).

2. *Citralhydrat* $C_{10}H_{18}O_2$. *B.* Aus der labilen Tetrahydrocitraldisulfosäure $C_9H_{17}(SO_3H)_2\cdot CHO$ durch Behandlung mit wäßr. Säuren und Hinzufügen von Alkali, bevor Umwandlung in die stabile Tetrahydrocitraldisulfonsäure stattfindet (COULIN, D. R. P. 198483; *C.* **1908** II, 119). — Schwach gelbliches Öl. Ist mit Wasserdampf nicht flüchtig (COULIN, D. R. P. 198714; *C.* **1908** II, 120). Kp_8: 142—145°; Kp_{12}: 150—155°. D^{15}: 0,962. — Gibt bei der Kondensation mit Aceton Pseudojononhydrat $C_{13}H_{22}O_2$ (s. u.) (COULIN, D. R. P. 200654; *C.* **1908** II, 656).

3. *Isocitralhydrat* $C_{10}H_{18}O_2$. *B.* Neben Citralhydrat aus labiler Tetrahydrocitraldisulfosäure durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Säure und mit Alkali. Die Trennung vom Citralhydrat erfolgt durch Behandeln des erhaltenen Gemisches mit wäßr. Natriumsulfit-Natriumcarbonatlösung und Extrahieren mit einem organischen Lösungsmittel (COULIN, D. R. P. 198714; *C.* **1908** II, 120). — Farbloses Öl. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Kp_{12}: 93,2—95,2°. D^{15}: 0,964. n^{24}: 1,44991. — Gibt mit Aceton ein Kondensationsprodukt (Kp_{15}: 159—162°; D^{15}: 0,998), das beim Kochen mit Wasser oder durch Säuren einen Riechstoff $C_{13}H_{22}O_2$ liefert. — Semicarbazon. F: 172°. — Thiosemicarbazon. F: 129°.

8. **3-Methylal-5-äthyl-nonen-(5)-ol-(4)** $C_{12}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(C_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_2 \cdot CH_3) \cdot CHO$. Über eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, vgl. bei n-Butyraldehyd, S. 663.

9. **Citronellidenacetonhydrat** $C_{13}H_{24}O_2$. *B.* Man behandelt die Lösung von Citronellidenaceton (S. 756) in Natriumdisulfitlösung nacheinander mit Säuren und mit Alkalien (KNOLL & Co., D. R. P. 165726; *C.* 1906 I, 299). — Flüssig. Kp_{12}: 175°.

c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_2$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{13}H_{22}O_2$.

1. ***Pseudojononhydrat*** $C_{13}H_{22}O_2$ von KNOLL & Co. *B.* Man löst Pseudojonon $C_{13}H_{20}O$ in wäßr. schwefliger Säure oder Natriumdisulfitlösung, läßt nach dem Ansäuern stehen und versetzt schließlich mit Alkalien (KNOLL & Co., D. R. P. 164366; *C.* 1905 II, 1748). — Dickflüssig, schwach riechend. Kp_{15}: ca. 180°. Bei öfterem Destillieren erniedrigt sich der Siedepunkt. — Semicarbazon. F: ca. 130°.

2. ***Pseudojononhydrat*** $C_{13}H_{22}O_2$ von COULIN. *B.* Bei der Einw. von geringen Mengen konz. Schwefelsäure oder Phosphorsäure auf Pseudojonon bei gewöhnlicher Temperatur (COULIN, D. R. P. 143724; *C.* 1903 II, 473), neben einem in Alkalisulfitlösung unlöslichen Isomeren und Jonon (COULIN, D. R. P. 172653; *C.* 1906 II, 723). Aus Citralhydrat $C_{10}H_{20}O_2$ und Aceton in Gegenwart von Kondensationsmitteln (COULIN, D. R. P. 200654; *C.* 1908 II, 656). — Gelbe sirupöse Flüssigkeit. Kp_{11}: 180—190°; Kp_9: 176—178° (unkorr.). D^{15}: 0,960. — Liefert bei der Behandlung mit Säuren Jonon. — Semicarbazon. F: 144°.

3. ***Verbindung*** $C_{13}H_{22}O_2$. *B.* Aus dem Kondensationsprodukt von Isocitralhydrat mit Aceton durch Säuren oder durch Kochen mit Wasser (COULIN, D. R. P. 198714; *C.* 1908 II, 120). — Flüssig. Kp_{15}: 141—145°. D^{15}: 0,956.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_{24}O_2$.

1. ***Methylpseudojononhydrat*** $C_{14}H_{24}O_2$. *B.* Aus Citralhydrat durch Kondensation mit Methyläthylketon (COULIN, D. R. P. 200654; *C.* 1908 II, 656). — Hellgelbes Öl. Kp_{10}: 185°. D^{15}: 0,958. — Gibt mit Säuren Methyljonon.

2. ***Verbindung*** $C_{14}H_{24}O_2$. *B.* Aus Isocitralhydrat durch Kondensation mit Methyläthylketon (COULIN, D. R. P. 198714; *C.* 1908 II, 120). — Flüssig. Kp_{12}: 145—150°. D^{15}: 0,951.

2. Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n}O_3$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_3H_6O_3$.

1. ***Propandiol-(2.3)-al-(1), β.γ-Dioxy-α-oxo-propan, α.β-Dioxy-propionaldehyd, Glycerinaldehyd*** $C_3H_6O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CHO$. Der krystallisierte Glycerinaldehyd erweist sich bei der kryoskopischen Untersuchung der frisch bereiteten wäßr. Lösung als dimolekular und stellt vielleicht das Halbacetal



vor. In wäßr. Lösung geht er langsam in der Kälte, schneller in der Wärme in die monomolekulare Form über (WOHL, *B.* 31, 2394; W., NEUBERG, *B.* 33, 3096, 3097).

B. Entsteht neben Dioxyaceton bei der Oxydation des Glycerins mit verschiedenen Oxydationsmitteln. Näheres darüber s. unter „Glycerose", S. 847. Fast ausschließlich Glycerinaldehyd entsteht aus Glycerin durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Eisenoxydul (FENTON, JACKSON, *Soc.* 75, 4). Entsteht neben etwas Methylglyoxal aus Aminomilchsäurealdehyd $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CHO$ mittels salpetriger Säure (NEUBERG, KANSKY, *Bio. Z.* 20, 460). — *Darst.* Man läßt Glycerinaldehyd-diäthylacetal (s. S. 846). 2 Tage mit der 10-fachen Menge $^n/_{10}$-Schwefelsäure bei Zimmertemperatur stehen, entfernt dann die Schwefelsäure mit Baryt, den Überschuß des letzteren mit CO_2 und engt das Filtrat im Vakuum bei 35—40° ein (WOHL, *B.* 31, 1800; WOHL, NEUBERG, *B.* 33, 3100). — Zu-

gespitzte Nadeln oder Prismen (aus 40%igem Methylalkohol) (W., N., *B.* 33, 3100) von süßem Geschmack (W., *B.* 31, 2395), nicht hygroskopisch (W., *B.* 31, 2395). F: 138° (korr.) (W., N., *B.* 33, 3100). Nicht flüchtig mit Wasserdampf (W., *B.* 31, 1800). Ziemlich löslich in Wasser, wenig in organischen Solvenzien (W., N., *B.* 33, 3100). Verbreitet bei der Zersetzung durch Erhitzen intensiv den Geruch nach verbranntem Zucker (W., *B.* 31, 2395). — Reduziert Fehlingsche Lösung schon in der Kälte (W., *B.* 31, 2395). Bei der Einw. von Kupferhydroxyd und ganz verd. Natronlauge geht Glycerinaldehyd glatt in Glycerinsäure über (Nef, *A.* 335, 323). Auch bei der Oxydation von Glycerinaldehyd mit Bromwasser entsteht Glycerinsäure (W., N., *B.* 33, 3102). Läßt man Glycerinaldehyd 9—10 Tage mit 1%iger Natronlauge stehen, so entsteht Acrose (W., N., *B.* 33, 3108). Beim Erhitzen von Glycerinaldehyd mit $1^1/_2$ Tln. 15%iger Natronlauge im geschlossenen Rohr auf 40—50° entsteht Milchsäure neben anderen Produkten (Nef, *A.* 335, 323; 357, 215). Glycerinaldehyd gibt mit absolutem Alkohol, der 1% Chlorwasserstoffgas enthält, Glycerinaldehyd-diäthylacetal (W., N., *B.* 33, 3103). Liefert mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung Phenylglycerosazon $HO\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ (W., *B.* 31, 1800), in schwach alkalischer Lösung Methylglyoxalosazon $CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)$ (Wohl, *Bio. Z.* 5, 56; vgl. Neuberg, Kansky, *Bio. Z.* 20, 461). — Glycerinaldehyd wird durch lebende Hefe oder Hefepreßsaft langsam und unvollständig (etwa zu 10—25%) vergärt (Buchner, Meisenheimer, *B.* 43, 1779; vgl. Wohl, *B.* 31, 1800; Emmerling, *B.* 32, 543).

Zum Nachweis von Glycerinaldehyd eignet sich ein Kondensationsprodukt mit Phloroglucin, $C_{15}H_{16}O_8$, das beim Erwärmen seiner sehr verdünnten Lösung mit kalt gesättigter Phloroglucinlösung und etwas Schwefelsäure als flockiger Niederschlag ausfällt (W., N., *B.* 33, 3104) (Unterschied von Dioxyaceton!). Glycerinaldehyd rötet fuchsin-schweflige Säure (W., N., *B.* 33, 3096), gibt die α-Naphtholreaktion und die Orcinreaktion der Zuckerarten (vgl. S. 816, 858) (N., *H.* 31, 564), ferner die Döbnersche und die Angelische Aldehydreaktion (Ciusa, *R. A. L.* [5] 16 II, 203; *G.* 37 II, 543; Angeli, Marchetti, *R. A. L.* [5] 17 II, 362).

α.β-Dioxy-propionaldehyd-diäthylacetal, Glycerinaldehyd-diäthylacetal $C_7H_{16}O_4$ $= HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von α-Chlor-β-oxy-propionaldehyd-diäthylacetal mit Pottaschelösung (Wohl, *B.* 31, 1799). Durch Oxydation von Acrolein-diäthylacetal (W., *B.* 31, 1799). Durch 5-tägige Einw. von 100 ccm 1%iger alkoh. Salzsäure auf 10 g Glycerinaldehyd bei 0° (Wohl, Neuberg, *B.* 33, 3103). — *Darst.* 100 g Acroleinacetal werden in 900 ccm Wasser suspendiert und unter beständigem Rühren mit $^5/_4$ der theoretischen Menge 6%iger $KMnO_4$-Lösung bei 2—3° innerhalb $2^1/_2$ Stunden versetzt; dann wird aufgekocht und das Filtrat mit Pottasche vermischt (W., N., *B.* 33, 3099). — Farblose dicke Flüssigkeit von brennendem, nicht süßem Geschmack (W., *B.* 31, 1800). Kp_{27}: 136° (W., N., *B.* 33, 3103); $Kp_{30,7}$: 130° (W., *B.* 31, 1800). Mischbar mit Wasser, Alkohol und Äther. — Reduziert Fehlingsche Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Gibt mit verdünnten Säuren Glycerinaldehyd. Liefert mit Phenylhydrazin Phenylglycerosazon (W., *B.* 31, 1800).

Borsäurederivat des Glycerinaldehyddiäthylacetals $C_{14}H_{31}O_9B = HO\cdot B[O\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht, wenn man eine mit Borsäure und Chlorkalk behandelte wäßr. Acroleinacetallösung mit Pottasche kocht (Wohl, Neuberg, *B.* 32, 3489). — $KC_{14}H_{30}O_9B$. Krystalle (aus Wasser). F: oberhalb 320°. Leicht löslich in Wasser, Alkoholen, wasserhaltigem Äther, unlöslich in CS_2, Benzol, Ligroin.

Propandiol-(2.3)-oxim-(1), Glycerinaldehyd-oxim $C_3H_7O_3N = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus Glycerinaldehyd und chlorfreier Hydroxylaminlösung in Alkohol (Wohl, Neuberg, *B.* 33, 3105). — Dickflüssiges Öl von bitterem Geschmack. Mischbar mit Wasser, Alkohol, Pyridin. Liefert bei kurzem Erwärmen mit gepulvertem Ätzkali Glykolaldehyd. — $C_3H_7O_3N + 3PbO$. Weißer Niederschlag. Färbt sich beim Erhitzen gelb und verglimmt bei 100°.

2. ***Propandiol-(1.3)-on-(2), α.γ-Dioxy-β-oxo-propan, Dioxy-aceton*** $C_3H_6O_3$ $= HO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$. Die krystallisierte Verbindung ist eine polymere Modifikation. Sie entspricht den kryoskopischen Bestimmungen an frisch bereiteten wäßr. Lösungen zufolge der Molekularformel $(C_3H_6O_3)_2$. Durch Schmelzen oder Lösen in der Wärme entsteht aus der dimolekularen die monomolekulare Form. Auch durch Wasser wird diese Umwandlung — anfangs sehr schnell, später immer langsamer — bewirkt (Bertrand, *C. r.* 129, 341).

B. Entsteht als intermediäres Produkt bei der Kondensation von Formaldehyd zu Zucker mit Calciumcarbonat (H. Euler, A. Euler, *B.* 39, 51). Entsteht neben Glycerinaldehyd bei der Oxydation von Glycerin mit verschiedenen Oxydationsmitteln; näheres darüber s. unter „Glycerose", S. 847. Dioxyaceton ohne Glycerinaldehyd entsteht bei der

Oxydation von 10 Tln. Glycerin mit 15 Tln. Brom in einer 10° warmen Lösung von 35 Tln. krystallisierter Soda in 60 Tln. Wasser (E. FISCHER, TAFEL, *B.* 21, 3385; WOHL, NEUBERG, *B.* 33, 3098, 3109). Dioxyaceton entsteht ferner aus Glycerin durch das Sorbosebacterium (BERTRAND, *C. r.* 126, 842, 984; *A. ch.* [8] 3, 215, 246), sowie durch ein im Weinessig vorkommendes oxydierendes Bacterium (SAZERAC, *C. r.* 137, 90; *Bl.* [3] 29, 901). Bei der Einw. von Brom auf die wäßr. Lösung des Dioxyacetonoxims, das durch Oxydation von 2-Hydroxylamino-2-methylol-propandiol-(1.3) erhalten werden kann (PILOTY, *B.* 30, 3164). Aus 2.53 g salzsaurem 1.3-Diaminoaceton, gelöst in Wasser und 4,62 g $AgNO_2$ (KALISCHER, *B.* 28, 1521). Bei der alkoh. Gärung von Zucker (JENSEN, *C.* 1909 I, 454). — *Darst.* Am zweckmäßigsten aus Glycerin mittels des Sorbosebacteriums (BERTRAND, *A. ch.* [8] 3, 253). — Krystalle (aus Aceton). (Über die Molekulargröße des krystallisierten Dioxyacetons vgl. die Bemerkung am Anfang des Artikels.) Besitzt süßen und stark kühlenden Geschmack (PILOTY, *B.* 30, 3165). F: 68—75° (PILOTY, *B.* 30, 3165), ca. 80° (BERTRAND, *A. ch.* [8] 3, 255). Der Schmelzpunkt ist schwer mit Sicherheit zu bestimmen, weil das Doppelmolekül in der Hitze langsam zerlegt wird (BERTRAND). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser (PILOTY, *B.* 30, 3165). Im dimolekularen Zustand ist Dioxyaceton in kaltem absolutem Alkohol, Äther und Aceton sehr wenig löslich; beim Erwärmen geht es in den monomolekularen Zustand über, und in diesem ist es in genannten Solvenzien auch in der Kälte sehr leicht löslich (BERTRAND, *C. r.* 129, 341). Unlöslich in Ligroin (P., *B.* 30, 3165). — Rohes sirupöses Dioxyaceton wandelt sich bei längerem Aufbewahren, krystallisiertes beim Versuch, es aus absolutem Alkohol umzukrystallisieren, in ein Polymerisations- oder Anhydrisierungsprodukt (Krystalle vom ungefähren Schmelzpunkt 155°) um, welches süß schmeckt und FEHLINGsche Lösung in der Hitze reduziert (P., *B.* 30, 3166). Ein anderes, amorphes Produkt ähnlicher Natur entsteht, wenn man die wäßr. Lösung des Dioxyacetons im Vakuum bei 60—70° eindampft; es sieht wie rohe Stärke aus, ist in kochendem Wasser sehr schwer, in Alkohol gar nicht löslich (P., *B.* 30, 3166). Dioxyaceton reduziert FEHLINGsche Lösung schon in der Kälte; in der Hitze reduziert es in 1%iger wäßr. Lösung etwa ebenso stark wie Traubenzucker (P., *B.* 30, 3165). Wird von Natriumamalgam bei Gegenwart von Aluminiumsulfat zu Glycerin reduziert (PILOTY, *B.* 30, 3167). Es verbindet sich mit Natriumdisulfit (PILOTY, *B.* 30, 3164; BERTRAND, *C. r.* 126, 984). Beim Destillieren der Lösung von Dioxyaceton in verdünnter Schwefelsäure entsteht Methylglyoxal (PINKUS, *B.* 31, 36). Bei der Kondensation mittels Alkali entsteht Acrose (WOHL, NEUBERG, *B.* 33, 3099). Liefert mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung Phenylglycerosazon $HO\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)$ (PILOTY, *B.* 30, 3165). — Dioxyaceton ist durch Hefe, wenn auch schwer, vergärbar (BERTRAND, *A. ch.* [8] 3, 256; JENSEN, *C.* 1909 I, 454; vgl. P., *B.* 30, 3166; EMMERLING, *B.* 32, 543).

Dioxyaceton liefert bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure mit Phenolen (Resorcin, Thymol, β-Naphthol, Guajacol, Salicylsäure, Gallussäure) und Alkaloiden (Kodein) intensive Färbungen (DENIGÈS, *C. r.* 148, 172, 282), die ihren Ursprung dem aus Dioxyaceton in saurer Lösung entstehenden Methylglyoxal verdanken (D., *C. r.* 148, 422).

Glycerose $C_3H_6O_3$, das bei der Oxydation des Glycerins nach den meisten Oxydationsmethoden entstehende Produkt, ist ein Gemisch von Glycerinaldehyd (S. 845) und Dioxyaceton (s. o.) (E. FISCHER, TAFEL, *B.* 21, 2636). Es entsteht durch Oxydation von Glycerin mit Platinmohr (GRIMAUX, *Bl.* [2] 47, 885), Salpetersäure (FISCHER, TAFEL, *B.* 20, 1089), NaOCl bei Gegenwart von etwas Kobaltsalzlösung (TARUGI, *G.* 36 I, 342), $HgCl_2$ (FONZES-DIACON, *Bl.* [3] 13, 863), Chinon im Sonnenlicht (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] 10 I, 93), durch Belichtung bei Zusatz von Uranylsulfat (NEUBERG, *Bio. Z.* 13, 316), durch Oxydation von Bleiglycerat mit Brom (FISCHER, TAFEL, *B.* 21, 2635). Das nach letztgenanntem Verfahren entstehende Produkt enthält etwa 58% Dioxyaceton (PILOTY, *B.* 30, 3163). Der Nachweis des Glycerinaldehyds in der Glycerose geschieht mittels seines Kondensationsproduktes mit Phloroglucin (WOHL, NEUBERG, *B.* 33, 3098), derjenige des Dioxyacetons mittels seines Oxims (PILOTY, RUFF, *B.* 30, 1663; P., *B.* 30, 3163) oder durch Überführung in Trioxyisobuttersäure (FISCHER, TAFEL, *B.* 22, 106). — Glycerose zeigt die Eigenschaften ihrer Komponenten. Sie reduziert FEHLINGsche Lösung und liefert mit Phenylhydrazin bei Gegenwart von Essigsäure Phenylglycerosazon (FISCHER, TAFEL, *B.* 20, 3386). Sie wird durch 1% Ätznatron bei 4—5-tägigem Stehen in wäßr. Lösung bei 0° zu einem Zuckergemisch kondensiert, aus welchem mit essigsaurem Phenylhydrazin α-Phenylacrosazon und β-Phenylacrosazon isoliert wurde (FISCHER, TAFEL, *B.* 20, 3386; WOHL, NEUBERG, *B.* 33, 3099). Bei anderen Kondensationsbedingungen wurden mit Phenylhydrazin Osazone unbekannter Zuckerarten, das Morfosazon und Lycerosazon erhalten (LOEW, *C.* 1899 II, 282). Verhalten bei der Gärung: EMMERLING, *B.* 32, 543; BUCHNER, MEISENHEIMER, *B.* 43, 1773. Farbreaktionen: DENIGÈS, *C. r.* 148, 282.

α.γ-Diäthoxy-β-oxo-propan, symm. Diäthoxy-aceton $C_7H_{14}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 48-stündigem Stehen von (1 Mol.-Gew.) α.γ-Diäthoxy-acetessigester mit (2 Mol.-Gew.) KOH (in 2½%iger Lösung) (GRIMAUX, LEFÈVRE, *Bl.* [3] 1, 12; ERLEN-

BACH, *A.* 269, 30). Bei der Destillation von äthoxyessigsaurem Kalk im Wasserstoffstrom (GINTL, *M.* 15, 806). — Flüssig. Mit Wasserdampf flüchtig. Kp: ca. 195°; $D^{15,5}$: 0,980 (GR., L.). Löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Äther und Chloroform (E.). — Reduziert FEHLINGsche Lösung (GR., L.). Verbindet sich mit $NaHSO_3$ (GR., L.). Liefert mit Natriumamalgam anscheinend Glycerin-α.γ-diäthyläther (GR., L.). — $NaC_7H_{13}O_3$. Gelb, glasartig, leicht löslich in Äther (E.).

Verbindung des Dioxy-acetons mit Natriumdisulfit $C_3H_7O_6SNa$ = HO·CH_2·C(OH)(O·SO_3Na)·CH_2·OH. *B.* Aus Dioxyaceton und Natriumdisulfit in konz. wäßr. Lösung nach Zusatz von Alkohol (PILOTY, *B.* 30, 3167; BERTRAND, *C. r.* 126, 984). — Sternförmig gruppierte Nädelchen (aus verd. Alkohol) (P.).

Propandiol-(1.3)-oxim-(2), Dioxy-aceton-oxim $C_3H_7O_3N$ = HO·CH_2·C(:N·OH)·CH_2·OH. *B.* Bei der Oxydation von $(HO\cdot CH_2)_3C\cdot NH\cdot OH$ mit HgO (neben Formaldehyd) (PILOTY, RUFF, *B.* 30, 1662). Aus „Glycerose" (s. S. 847) und Hydroxylamin in alkoholisch-ätherischer Lösung unter Kühlung (P., R., *B.* 30, 1663). — Spitze Pyramiden (aus Alkohol) von süßlichem Geschmack. F: 84°. Sehr leicht löslich in Wasser, Methylalkohol, ziemlich leicht löslich in Alkohol, warmem Essigester, Aceton, sehr wenig in Äther. Färbt FEHLINGsche Lösung in der Kälte violett und reduziert sie beim Erwärmen. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkoholisch-essigsaurer Lösung Isopropylamin, in neutraler Lösung Dioxyisopropylamin $(HO\cdot CH_2)_2CH\cdot NH_2$ (P., R.). Liefert beim Eintragen von Brom in seine wäßr. Lösung Dioxyaceton (P., *B.* 30, 3164). Gibt mit Phenylhydrazin Phenylglycerosazon (P., R.).

α.γ-Bis-äthylsulfon-β-oxo-propan, Bis-äthylsulfon-aceton $C_7H_{14}O_5S_2$ = CO(CH_2·SO_2·C_2H_5)$_2$. *B.* Aus Brom-äthylsulfon-aceton $CH_2Br\cdot CO\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_2H_5$, dargestellt aus Äthylsulfonaceton und Brom, mit äthylsulfinsaurem Natrium (OTTO, TRÖGER, *B.* 24, 869). — Blättchen. F: 119°. Leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Benzol. — Zerfällt beim Erwärmen mit konz. Kalilauge in Methyläthylsulfon $CH_3\cdot SO_2\cdot C_2H_5$ und äthylsulfonessigsaures Kalium $C_2H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO_2K$.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_4H_8O_3$.

1. ***Butandiol-(2.3)-al-(1), β.γ-Dioxy-α-oxo-butan, α.β-Dioxy-butyraldehyd, β-Methyl-glycerinaldehyd*** $C_4H_8O_3$ = CH_3·CH(OH)·CH(OH)·CHO. *B.* Durch 3-tägige Einw. von 10 Tln. $n/_{10}$-Schwefelsäure auf das zugehörige Diäthyl-acetal (s. u.) (WOHL, FRANK, *B.* 35, 1907). — Sirup von süßem, nachher etwas bitterem Geschmack. Mischbar mit Wasser und Alkohol. Das Reduktionsvermögen gegenüber alkalischer Kupferlösung beträgt nur 60% von dem des Traubenzuckers.

α.β-Dioxy-butyraldehyd-diäthyl-acetal, β-Methyl-glycerinaldehyd-diäthylacetal $C_8H_{18}O_4$ = CH_3·CH(OH)·CH(OH)·CH(O·C_2H_5)$_2$. *B.* Durch Oxydation von Crotonacetal $CH_3\cdot CH:CH\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$, suspendiert in 9 Tln. Wasser, mit $^{11}/_{10}$ der berechneten Menge 6%iger $KMnO_4$-Lösung bei 2—4° (WOHL, FRANK, *B.* 35, 1906). — Schwer bewegliche Flüssigkeit von bitterem und brennendem Geschmack. Kp_{12}: 114—116°. D^{17}: 1,0496. Mischbar mit Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Aceton, Petroläther.

2. ***Butandiol-(3.4)-al-(1), γ.δ-Dioxy-α-oxo-butan, β.γ-Dioxy-butyraldehyd*** $C_4H_8O_3$ = HO·CH_2·CH(OH)·CH_2·CHO.

γ-Oxy-δ-äthoxy-α-oxo-butan, β-Oxy-γ-äthoxy-butyraldehyd, Äthoxy-acetaldol $C_6H_{12}O_3$ = C_2H_5·O·CH_2·CH(OH)·CH_2·CHO. *B.* Durch Kondensation von Äthoxyacetaldehyd und Acetaldehyd mittels wasserfreier Pottasche (EISSLER, POLLAK, *M.* 27, 1134). — Gelbliches, sehr zähflüssiges Öl. Kp_{18}: 122—125°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, CS_2, schwer löslich in Wasser. — Gibt bei mehrstündigem Erhitzen mit entwässertem Natriumacetat auf 120—130° im CO_2-Strom Äthoxy-crotonaldehyd $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CHO$. Liefert mit überschüssigem $KMnO_4$ in alkalischer Lösung Äthoxyessigsäure und Oxalsäure, mit der berechneten Menge $KMnO_4$ in neutraler Lösung β-Oxy-γ-äthoxybuttersäure. Wird durch Aluminiumamalgam in wäßr. Lösung zu β.δ-Dioxy-α-äthoxy-butan $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (S. 520) reduziert.

3. ***Butandiol-(1.3)-on-(2), α.γ-Dioxy-β-oxo-butan, Oxymethyl-α-oxyäthyl-keton*** $C_4H_8O_3$ = CH_3·CH(OH)·CO·CH_2OH. *B.* Aus dem Benzoesäureester des Brommethyl-α-oxyäthyl-ketons $CH_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_2Br$ durch verd. Kalilauge bei 0° (DIELS, STEPHAN, *B.* 42, 1789). — Gelblicher Sirup, der beim Stehen an der Luft Blättchen ausscheidet; schmeckt gleichzeitig bitter und süßlich-kühlend. Leicht löslich in Wasser, Alkohol usw., unlöslich in Äther. — Reduziert FEHLINGsche Lösung. Wird durch starke Säuren zersetzt. Löst sich in verd. Alkalien mit gelblicher Färbung, die beim Erwärmen in Orange übergeht. Gibt mit Phenylhydrazin ein Osazon.

4. ***2-Methyl-propandiol-(2.3)-al-(1), β.γ-Dioxy-α-oxo-β-methyl-propan, α.β-Dioxy-isobutyraldehyd, α-Methyl-glycerinaldehyd*** $C_4H_8O_3$ = HO·CH_2·C(CH_3)(OH)·CHO.

α-Methyl-glycerinaldehyd-dimethylacetal $C_6H_{14}O_4$ = HO·CH_2·C(CH_3)(OH)·CH(O·CH_3)$_2$. *B.* Aus α-Methyl-acrolein-dimethylacetal mit $KMnO_4$ (ZEISEL, DAMIK, *M.* **30**, 728). — $Kp_{18,5}$: 111,5° (unkorr.).

3. 2-Methyl-2-methylol-propanol-(3)-al-(1), Dioxypivalinsäurealdehyd $C_5H_{10}O_3$ = CH_3·C(CH_2·OH)$_2$·CHO. *B.* Durch Kondensation von Propionaldehyd mit Formaldehyd mittels K_2CO_3 (KOCH, ZERNER, *M.* **22**, 444). — Gelbliches, fast geruchloses Öl. — Geht bei der Reduktion mittels amalgamierten Aluminiumbleches in 2-Methyl-2-methylol-propandiol-(1.3) (Pentaglycerin) CH_3·C(CH_2·OH)$_3$ über; letzteres entsteht auch neben Dioxy-pivalinsäure CH_3·C(CH_2·OH)$_2$·CO_2H bei der Einw. von alkoholischem Kali.

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_6H_{12}O_3$.

1. ***Hexandiol-(5.6)-on-(2), ε.ζ-Dioxy-β-oxo-hexan, Methyl-γ.δ-dioxy-butyl-keton*** $C_6H_{12}O_3$ = HO·CH_2·CH(OH)·CH_2·CH_2·CO·CH_3. *B.* Durch Erwärmen von δ-Chlor-α-acèto-γ-valerolacton ClCH$_2$·CH·CH$_2$·CH·CO·CH$_3$ (O——CO) mit $^1/_2$ Mol.-Gew. K_2CO_3 in wäßr. Lösung (W. TRAUBE, LEHMANN, *B.* **34**, 1981). Durch Kochen des Ketolactons ClCH$_2$·CH·CH$_2$·CH·CO·CH$_2$·CO·O·C$_2$H$_5$ (O——CO) mit verd. K_2CO_3-Lösung (HALLER, MARCH, *C. r.* **137**, 14; *Bl.* [3] **31**, 446). — Sirup. Kp_{20}: 189—190° (T., L.); Kp_{12}: 170—175° (H., M.). Mischbar mit Wasser und Alkohol; ziemlich schwer löslich in Äther, leichter in $CHCl_3$ (T., L.). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam Hexantriol-(1.2.5) (T., L.).

2. ***2-Methyl-pentandiol-(2.3)-on-(4), γ.δ-Dioxy-β-oxo-δ-methyl-pentan, Dioxydihydromesityloxyd*** $C_6H_{12}O_3$ = (CH_3)$_2$C(OH)·CH(OH)·CO·CH_3. *B.* Man läßt unter fortwährendem Rühren zu einer gut gekühlten Mischung von 10 g Mesityloxyd in 20 ccm Aceton langsam eine Lösung von 21,6 g $KMnO_4$ in 40 ccm Wasser und 750 ccm Aceton tropfen; die abfiltrierte, mit CO_2 gesättigte und im Vakuum eingeengte Lösung wird mit K_2CO_3 übersättigt und mit Äther extrahiert (HARRIES, PAPPOS, *B.* **34**, 2979). — Hellgelbe, wie verbrannter Zucker riechende, sirupöse Flüssigkeit. Kp_{19}: 109°. D^{22}: 1,077. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Wasser. Zersetzt sich anscheinend schon bei der Vakuumdestillation des Rohprodukts in Aceton und Acetol. Reduziert FEHLINGsche Lösung schon in der Kälte.

3. ***2-Methyl-pentandiol-(2.3)-al-(5), γ.δ-Dioxy-α-oxo-δ-methyl-pentan*** $C_6H_{12}O_3$ = (CH_3)$_2$C(OH)·CH(OH)·CH_2·CHO. *B.* Durch Kondensation von α-Oxyisobutyraldehyd mit Acetaldehyd mittels Pottasche (ROESLER, *M.* **22**, 527). — Weiße, obstartig riechende Krystalle. F: 70° (unscharf).

Oxim, 2-Methyl-pentandiol-(2.3)-oxim-(5) $C_6H_{13}O_3N$ = (CH_3)$_2$C(OH)·CH(OH)·CH_2·CH:N·OH. *B.* Aus 2-Methyl-pentandiol-(2.3)-al-(5) mit Hydroxylamin (ROESLER, *M.* **22**, 532). — Öl. Auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar.

4. ***3-Methylal-pentandiol-(2.4)*** $C_6H_{12}O_3$ = CH_3·CH(OH)·CH(CHO)·CH(OH)·CH_3.

1.1.1-Trichlor-3-methylal-pentandiol-(2.4), Chloralaldol $C_6H_9O_3Cl_3$ = CCl_3·CH(OH)·CH(CHO)·CH(OH)·CH_3. *B.* Bei 9—10-stündigem Erhitzen von 2,4 g Paraldehyd mit 8 g Chloral und 8 g Eisessig auf 100° (KÖNIGS, *B.* **25**, 799). — Öl.

5. Oxy-oxo-Verbindungen $C_7H_{14}O_3$.

1. ***2.2-Dimethyl-pentandiol-(1.3)-al-(5), γ.ε-Dioxy-α-oxo-δ.δ-dimethyl-pentan, Formisobutyracetaldol*** $C_7H_{14}O_3$ = HO·CH_2·C(CH_3)$_2$·CH(OH)·CH_2·CHO. *B.* Durch Kondensation von Formisobutyraldol HO·CH_2·C(CH_3)$_2$·CHO mit Acetaldehyd mittels K_2CO_3-Lösung (SCHACHNER, *M.* **26**, 68). — Weiße Nadeln (aus Wasser). F: 84°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, löslich in Wasser, Benzol. — Gibt beim Erhitzen mit fester Pottasche im Druckrohr in CO_2-Atmosphäre den ungesättigten Aldehyd $C_7H_{12}O_2$ (s. S. 844, No. 5) (BUSCH, GOLDENTHAL, *M.* **27**, 1163), beim Erhitzen mit fester Pottasche an der Luft die ungesättigte Säure $C_7H_{12}O_3$ (Syst. No. 224) (B., G., *M.* **27**, 1161). Liefert bei Reduktion mit Aluminiumamalgam ein öliges Produkt von der Zusammensetzung $C_7H_{16}O_3$ (WEIS, *M.* **25**, 1067). Einw. von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat: W., *M.* **25**, 1069; B.,

G., *M.* 27, 1158. Bei der Einw. von Formaldehyd und Pottaschelösung bildet sich 2.2-Dimethyl-propandiol-(1.3) (B., G., *M.* 27, 1164).

Oxim, 2.2-Dimethyl-pentandiol-(1.3)-oxim-(5) $C_7H_{15}O_3N = HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus Formisobutyracetaldol mit Hydroxylamin (WEIS, *M.* 25, 1066). — Dickes Öl von honigartigem Geruch.

2. ***2.4-Dimethyl-pentandiol-(2.4)-on-(3), β.δ-Dioxy-γ-oxo-β.δ-dimethyl-pentan, symm. Dioxy-tetramethyl-aceton*** $C_7H_{14}O_3 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CO\cdot C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Mesoxalsäurediäthylester und 5 Mol.-Gew. Methylmagnesiumbromid in Äther (LEMAIRE, *C.* 1909 I, 1982; *R.* 29, 27; HENRY, *C. r.* 144, 1200, 1396). Aus Triketopentan $CH_3\cdot CO\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$ mit Methylmagnesiumbromid in Äther (LEMAIRE, *C.* 1909 I, 1982; *R.* 29, 31). — Weiße Nadeln (aus Äther). F: 117—118°. Kp_{755}: 238—240°. Löslich in Wasser und Alkohol, weniger leicht in Äther.

3. ***3-Methyl-2.2-dimethylol-butanal-(1)*** $C_7H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot C(CH_2\cdot OH)_2\cdot CHO$. *B.* Aus Isopropylacetaldehyd und Formaldehydlösung in Gegenwart von Pottasche (LICHTENSTERN, *M.* 26, 499). — Sirup. Zersetzt sich beim Destillieren, auch im Vakuum. — Liefert mit Aluminiumamalgam in wäßr.-alkoholischer Lösung die Verbindung $(CH_3)_2CH\cdot C(CH_2\cdot OH)_3$ neben wenig Formaldehyd und Isoamylalkohol.

Oxim, 3-Methyl-2.2-dimethylol-butanoxim-(1) $C_7H_{15}O_3N = (CH_3)_2CH\cdot C(CH_2\cdot OH)_2\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus 3-Methyl-2.2-dimethylol-butanal-(1) und Hydroxylamin in alkoholischer Lösung (LICHTENSTERN, *M.* 26, 500). — Krystalle (aus heißem Wasser). F: 93°. Fast unlöslich in Äther. — Gibt mit Essigsäureanhydrid das Nitril $(CH_3)_2CH\cdot C(CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2\cdot CN$.

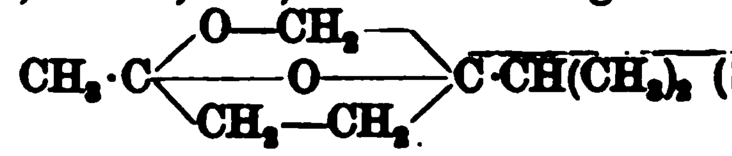
6. Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_{16}O_3$.

1. ***2-Methyl-heptandiol-(2.3)-on-(6), ε.ζ-Dioxy-β-oxo-ζ-methyl-heptan*** $C_8H_{16}O_3 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch allmähliches Zugeben von 50 g $KMnO_4$ in 2%iger wäßr. Lösung zu 30 g 2-Methyl-hepten-(2)-on-(6) (HARRIES, *B.* 35, 1181). — Prismen (aus Ligroin). F: 66—67°. Kp: 134—136°. — Wird bei weiterer Einw. von $KMnO_4$ (oder Chromsäure in Eisessig) zu 2-Methyl-heptanol-(2)-dion-(3.6) oxydiert. Gibt beim Kochen mit 5%iger Schwefelsäure Dimethyl-acetonylaceton $(CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$.

2. ***3-Methylal-heptandiol-(2.4)*** $C_8H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(CHO)\cdot CH(OH)\cdot CH_3$.

5.5.6-Trichlor-3-methylal-heptandiol-(2.4), Butyrchloralaldol $C_8H_{13}O_3Cl_3 = CH_3\cdot CHCl\cdot CCl_2\cdot CH(OH)\cdot CH(CHO)\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Bei 6—7-stündigem Erhitzen auf 140° bis 150° von 1 g Paraldehyd mit 4 g Butyrchloral (KÖNIGS, *B.* 25, 798). — Dickes Öl, nicht unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Alkohol usw., kaum in Wasser.

7. Oxy-oxo-Verbindungen $C_9H_{18}O_3$.

1. ***2-Methyl-3-methylol-heptanol-(3)-on-(6)*** $C_9H_{18}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_2OH)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Tanacetketon (Thujaketon) $C_9H_{16}O$ (S. 745) mit $KMnO_4$ (TIEMANN, SEMMLER, *B.* 30, 440). — Dickflüssiger Sirup. Gibt beim Erhitzen Tanacetogendioxyd $C_9H_{16}O_2$ =  (Syst. No. 2669).

2. ***2.6-Dimethyl-heptandiol-(2.6)-on-(4), β.ζ-Dioxy-δ-oxo-β.ζ-dimethyl-heptan*** $C_9H_{18}O_3 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)_2$.

2.6-Bis-äthylsulfon-2.6-dimethyl-heptanon-(4), Bis-äthylsulfon-tetrahydrophoron $C_{13}H_{26}O_5S_2 = (CH_3)_2C(SO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(SO_2\cdot C_2H_5)(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Kondensationsprodukt von Phoron mit Äthylmercaptan durch Oxydation mittels $KMnO_4$ (POSNER, *B.* 34, 1399; 35, 814). — Krystalle (aus Alkohol). F: 101°. Leicht löslich in heißem Alkohol, sehr wenig in Wasser.

Dibrom-bis-äthylsulfon-tetrahydrophoron $C_{13}H_{24}O_5Br_2S_2$. *B.* Aus Bis-äthylsulfontetrahydrophoron durch Brom in Eisessig (POSNER, *B.* 34, 1400; 35, 814). — Krystalle (aus absolutem Alkohol). F: 139—140°.

2.6-Bis-isoamylthio-2.6-dimethyl-heptanon-(4), Bis-isoamylthio-tetrahydrophoron $C_{19}H_{38}OS_2 = (CH_3)_2C(S\cdot C_5H_{11})\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(S\cdot C_5H_{11})(CH_3)_2$. *B.* Durch Kondensation von Phoron mit Isoamylmercaptan mittels HCl (POSNER, *B.* 35, 815). — Hellgelbes dünnflüssiges Öl.

2.6-Bis-isoamylsulfon-2.6-dimethyl-heptanon-(4), Bis-isoamylsulfon-tetrahydrophoron $C_{19}H_{38}O_5S_2 = (CH_3)_2C(SO_2\cdot C_5H_{11})\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(SO_2\cdot C_5H_{11})(CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation des 2.6-Bis-isoamylthio-2.6-dimethyl-heptanons-(4) mit $KMnO_4$ (POSNER, *B.* 35, 815). — Krystalle (aus Alkohol): F: 127—128°. Ziemlich löslich in Alkohol, Äther, Eisessig.

8. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_{20}O_3$.

1. ***Dioxydihydrocitronellal*** $C_{10}H_{20}O_3$, Gemisch von *2.6-Dimethyl-octandiol-(1.2)-al-(8)* $HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CHO$ und *2.6-Dimethyl-octandiol-(2.3)-al-(8)* $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Aus dem zugehörigen Dimethylacetal (s. u.) durch Kochen seiner wäßr. Lösung mit einem Tropfen Salzsäure (HARRIES, SCHAUWECKER, *B.* 34, 2988; HARRIES, HIMMELMANN, *B.* 41, 2191). Aus Citronellaloxyd $C_{10}H_{18}O_2$ (Syst. No. 2459) durch Hydratation (PRILESHAJEW, *B.* 42, 4814). — Flüssig. Für das Präparat aus Dioxydihydrocitronellaldimethylacetal wurde gefunden Kp_{22-24}: ca. 158—162°, für das Präparat aus Citronellaloxyd Kp_{18}: 180—182°. Reduziert FEHLINGsche Lösung beim Erhitzen (H., SCH.).

Dioxydihydrocitronellal-dimethylacetal $C_{12}H_{26}O_4 = (HO)_2C_9H_{17}\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Zu 10 g Citronellal-dimethylacetal läßt man unter gutem Rühren bei 20° allmählich eine Lösung von 10 g $KMnO_4$ in 10—20 ccm Wasser und 250—300 ccm Aceton fließen (HARRIES, SCHAUWECKER, *B.* 34, 2987; HARRIES, HIMMELMANN, *B.* 41, 2191). — Farbloses zähflüssiges Öl von schwachem Citronellalgeruch. Kp_9: 151—153°. D^{11}: 1,0053. Mit Wasser nicht in jedem Verhältnis mischbar, leicht löslich in üblichen Solvenzien. Reduziert FEHLINGsche Lösung selbst beim Kochen nicht.

2. ***2.2.4.4-Tetramethyl-hexandiol-(3.5)-al-(1)*** (?) $C_{10}H_{20}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CHO$ (?). *B.* Bei der Einw. von Isobutyraldehyd auf ein acetaldehydhaltiges Glyoxal in wäßr. Lösung in Gegenwart von Pottasche (neben anderen Produkten) (ROSINGER, *M.* 28, 954). — Wasserhelle Flüssigkeit. Kp_{14}: 114°. — Spaltet bei der Destillation Isobutyraldehyd ab. Reduziert ammoniakalische $AgNO_3$-Lösung in der Kälte. Gibt bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam 2.2.4.4-Tetramethylhexantriol-(1.3.5) $CH_3\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot OH$ (?).

b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_3$.

1. Buten-(2)-diol-(2.4)-al-(1), α.γ-Dioxy-crotonaldehyd $C_4H_6O_3 = HO\cdot CH_2\cdot CH:C(OH)\cdot CHO$.

Diäthyläther, α.γ-Diäthoxy-crotonaldehyd $C_8H_{14}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:C(O\cdot C_2H_5)\cdot CHO$. *B.* Durch 3-stündiges Erhitzen von Diäthoxy-acetaldol $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CHO$ mit Natriumacetat auf 120—130° (FRIED, *M.* 27, 1256). — Sehr scharf riechende Flüssigkeit. Kp: 148°. — Addiert 2 Atome Brom.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_5H_8O_3$.

1. ***Pentanol-(1)-dion-(2.4)***, *α-Oxy-β.δ-dioxo-pentan*, *Oxyacetyl-aceton* $C_5H_8O_3 = HO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$.

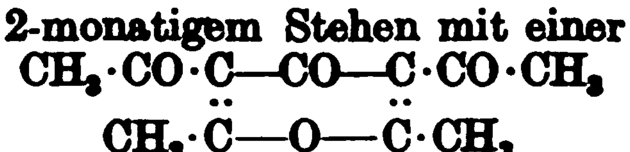
Äthyläther, α-Äthoxy-β.δ-dioxo-pentan, Äthoxyacetyl-aceton $C_7H_{12}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthoxyessigsäureäthylester und Aceton in Gegenwart von Natrium und Benzol bei +5° (SOMMELET, *A. ch.* [8] 9, 511; *Bl.* [4] 1, 382). — Farbloses Öl von schwachem, aber charakteristischem Geruch, das sich an der Luft rasch braungelb färbt. Kp_{12}: 83—84°. Schwer löslich in Wasser, mischbar mit den organischen Lösungsmitteln. Zersetzt sich bei der Destillation unter normalem Druck. — Spaltet sich bei der Hydrolyse vorwiegend in Äthoxyessigsäure und Aceton, daneben auch in Äthoxyaceton und Essigsäure (S., *A. ch.* [8] 9, 511). Die Natriumverbindung liefert beim Erhitzen mit Alkylhalogeniden Alkyl-äthoxyacetyl-acetone (S., *A. ch.* [8] 9, 513; *Bl.* [4] 1, 384). Wird in wäßr.-alkoholischer Lösung durch $FeCl_3$ rot gefärbt. — $Cu(C_7H_{11}O_3)_2$. Graublaue Nadeln aus siedendem absol. Alkohol. F: 149°. Ziemlich löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Chloroform.

α-Methoxy-δ-oxo-β-imino-pentan, ω-Methoxy-acetylacetonmonoimid $C_6H_{11}O_2N = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot C(NH_2):CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Methoxyacetonitril und Aceton in Äther bei Gegenwart von Natrium (D. GAUTHIER, *A. ch.* [8] 16, 332). — Öl. Kp_{16}: 155—160°. — $Cu(C_6H_{10}O_2N)_2$. Krystalle aus Chloroform. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

α-Äthoxy-δ-oxo-β-imino-pentan, ω-Äthoxy-acetylacetonmonoimid $C_7H_{13}O_2N = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot C(NH_2):CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Aceton und Äthoxyacetonitril in Äther bei Gegenwart von Natrium (GAUTHIER, *A. ch.* [8] **16**, 325). — Flüssigkeit von campherartigem Geruch. Erstarrt noch nicht bei —75°. Kp_{17}: 190° bis 200° (Zers.). Reagiert Lackmus gegenüber sauer. — Wird durch verd. Säuren anscheinend in NH_3 und ein β-Diketon gespalten. Das Natriumsalz liefert bei der Einw. von CH_3I in Äther α-Äthoxy-δ-oxo-β-imino-γ-methylpentan $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. α-Äthoxy-δ-oxo-β-imino-pentan gibt in alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ eine rötliche Färbung. — $Cu(C_7H_{12}O_2N)_2$. Grauweiße Nadeln aus Chloroform. F: 158°. Schwer löslich in Äther und Alkohol, leicht in Chloroform.

2. ***Pentanol-(3)-dion-(2.4), γ-Oxy-$\beta.\delta$-dioxo-pentan, Diacetyl-carbinol*** $C_5H_8O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CH_3$.

Bis-[diacetylmethyl]-sulfid, Thio-bis-acetylaceton $C_{10}H_{14}O_4S = (CH_3\cdot CO)_2CH\cdot S\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Man tröpfelt unter Kühlung 3 g SCl_2 auf 6 g Acetylaceton; das zerriebene Produkt wird mit Wasser gewaschen und aus Ligroin umkrystallisiert (ANGELI, MAGNANI, *G.* **24** I, 349). — Nadeln (aus Ligroin). Rhombische (NEGRI, *G.* **24** I, 351) Prismen (aus Äther). F: 67—72°. Reagiert sauer. Leicht löslich in Alkalien. — Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Thio-bis-[dimethyl-isoxazol].

Bis-[diacetylmethyl]-disulfid, Dithio-bis-acetylaceton $C_{10}H_{14}O_4S_2 = (CH_3\cdot CO)_2CH\cdot S\cdot S\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben einer kleinen Menge eines bei 129° schmelzenden Körpers $C_{10}H_{14}O_4S_2$ bei allmählichem Eintragen von 4 g S_2Cl_2 in 6 g Acetylaceton (MAGNANI, *G.* **23** II, 415; VAILLANT, *C. r.* **119**, 648; *Bl.* [3] **11**, 1149). — Rhombische (NEGRI, *G.* **24** I, 356) Tafeln (aus Alkohol). F: 89—90° (M.), 90—91° (V.). Reagiert sauer. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$ (V.). — Addiert in ätherischer Lösung NH_3 zu einer unbeständigen, krystallinischen Verbindung $C_{10}H_{14}O_4S_2 + 2NH_3$ (V., *Bl.* [3] **19**, 246); ebenso wird Methylamin angelagert (V., *Bl.* [3] **19**, 248). Liefert beim 12-stündigen Erhitzen mit Anilin auf dem Wasserbade das Anilid $S_2[CH(CO\cdot CH_3)\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH_3]_2$ (V., *Bl.* [3] **19**, 692). Bei 2-monatigem Stehen mit einer Lösung von $COCl_2$ in Benzol entsteht Dimethyldiacetylpyron  (V., *Bl.* [3] **13**, 1094). — **Salze**: VAILLANT, *C. r.* **119**, 649; *Bl.* [3] **15**, 514; **19**, 246. — $(NH_4)_2C_{10}H_{12}O_4S_2$. *B.* Aus Dithio-bis-acetylaceton in ätherischer Lösung durch alkoholisches oder besser gasförmiges Ammoniak. Hellgelbe Krystalle. Ist unter Äther ziemlich beständig, verliert an der Luft Ammoniak unter Regenerierung von Dithio-bis-acetylaceton und im geschlossenen Gefäße oder beim Erwärmen $2H_2O$ unter Bildung einer Verbindung $C_{10}H_{16}O_2N_2S_2$. — $Na_2C_{10}H_{12}O_4S_2$. Hellgelber krystallinischer Niederschlag, gebildet durch Vermischen einer ätherischen Lösung von Dithio-bis-acetylaceton mit Natriumäthylat. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $K_2C_{10}H_{12}O_4S_2$. Hellgelbes Krystallpulver, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $CuC_{10}H_{12}O_4S_2$. Grüner krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol, reichlich löslich in Chloroform. — $MgC_{10}H_{12}O_4S_2$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. — $Al_2(C_{10}H_{12}O_4S_2)_3$. Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, reichlich in Chloroform. — $(UO_2)C_{10}H_{12}O_4S_2$. Orangeroter krystallinischer Niederschlag, wenig löslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol. — $Fe_2(C_{10}H_{12}O_4S_2)_3$. Dunkelroter krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser. — $CoC_{10}H_{12}O_4S_2$. Rötliche Krystalle. löslich in kochendem Alkohol. — $NiC_{10}H_{12}O_4S_2$. Blaßgrüne mikroskopische Prismen.

Bis-[diacetylmethyl]-trisulfid, Trithio-bis-acetylaceton $C_{10}H_{14}O_4S_3 = (CH_3\cdot CO)_2CH\cdot S_3\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von 4 g S_2Cl_2 in 4 g Acetylaceton (ANGELI, MAGNANI, *G.* **24** I, 357); nach 8-stündigem Stehen wäscht man das Produkt mit siedendem Ligroin und krystallisiert es dann wiederholt aus Benzol um. — Gelbe rhombische (NEGRI, *G.* **24** I, 359) Tafeln (aus Benzol + Ligroin). F: 130°. — Liefert mit Hydroxylamin Trithio-bis-[dimethyl-isoxazol] $C_{10}H_{12}O_2N_2S_3$.

Dithio-bis-[acetylacetonmonoimid] $C_{10}H_{16}O_2N_2S_2 = CH_3\cdot C(:NH)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot S\cdot S\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot C(:NH)\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot C(NH_2):C(CO\cdot CH_3)\cdot S\cdot S\cdot C(CO\cdot CH_3):C(NH_2)\cdot CH_3$ (?). *B.* Aus dem Ammoniumsalz des Dithio-bis-acetylacetons beim Aufbewahren in geschlossenen Gefäßen oder beim Erwärmen, neben viel Harz (VAILLANT, *Bl.* [3] **19**, 246). — Kleine gelbliche Krystalle. Bräunt sich bei 120°. F: 160° (Zers.). Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Liefert ein Kupfersalz.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_6H_{10}O_3$.

1. ***Hexanol-(1)-dion-(2.4). α-Oxy-$\beta.\delta$-dioxo-hexan*** $C_6H_{10}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$.

a-Äthoxy-*δ*-oxo-*β*-imino-hexan $C_8H_{15}O_2N = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$ bezw. $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot C(NH_2):CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthoxyacetonitril und Methyläthylketon in Äther in Gegenwart von Natrium (D. GAUTHIER, *A. ch.* [8] 16, 331). — Gelbes Öl. — $Cu(C_8H_{14}O_2N)_2$. Grauweiße Nadeln aus Chloroform. F: 135°.

2. ***3-Methyl-pentanol-(1)-dion-(2,4), a-Oxy-β.δ-dioxo-γ-methyl-pentan*** $C_6H_{10}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$.

Äthyläther, *a*-Äthoxy-*β.δ*-dioxo-*γ*-methyl-pentan $C_8H_{14}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthoxyacetylaceton-Natrium und CH_3I im Rohr bei 125° (SOMMELET, *A. ch.* [8] 9, 513; *Bl.* [4] 1, 384). — Etwas gelbliche Flüssigkeit. Kp_{15}: 103—105°. Wird durch $FeCl_3$ violettrot gefärbt.

a-Äthoxy-*δ*-oxo-*β*-imino-*γ*-methyl-pentan $C_8H_{15}O_2N = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot C(NH_2):C(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des *a*-Äthoxy-*δ*-oxo-*β*-imino-pentans $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ und CH_3I in Äther (D. GAUTHIER, *A. ch.* [8] 16, 330). — Gelbes Öl ohne scharfen Siedepunkt. — $Cu(C_8H_{14}O_2N)_2$. Grauweiße Nadeln aus Chloroform. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_7H_{12}O_3$.

1. ***Heptanol-(6)-dion-(2.4), ζ-Oxy-β.δ-dioxo-heptan*** $C_7H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$.

7.7.7-Trichlor-heptanol-(6)-dion-(2.4), Chloralacetylaceton $C_7H_9O_3Cl_3 = CCl_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $CCl_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C(OH):CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetylaceton und Chloral (GIGLI, *G.* 28 II, 84). — Dicke Prismen (aus Alkohol und Wasser). Nadeln (aus Benzol durch Ligroin). F: 78—79°. Messung der Volumänderung alkoholischer Lösungen mit der Temperatur: GIOLITTI, *G.* 34 II, 219. — Zersetzt sich mit NaOH unter Bildung von Chloroform (GIGLI).

2. ***3-Äthyl-pentanol-(1)-dion-(2.4), a-Oxy-β.δ-dioxo-γ-äthyl-pentan*** $C_7H_{12}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$.

Äthyläther, *a*-Äthoxy-*β.δ*-dioxo-*γ*-äthyl-pentan $C_9H_{16}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthoxyacetylaceton-Natrium und C_2H_5I im geschlossenen Rohr (SOMMELET, *A. ch.* [8] 9, 513; *Bl.* [4] 1, 384). — Bewegliche Flüssigkeit. Kp_{15}: 116°. Wird durch $FeCl_3$ rotviolett gefärbt.

5. 2-Methyl-heptanol-(2)-dion-(3.6), ζ-Oxy-β.ε-dioxo-ζ-methyl-heptan

$C_8H_{14}O_3 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. der auf 1 Atom Sauerstoff berechneten Menge $KMnO_4$ oder CrO_3 in Eisessig auf 2-Methyl-heptandiol-(2.3)-on-(6) (HARRIES, *B.* 35, 1181). Durch Oxydation des 2-Methyl-hepten-(2)-ons-(6) mit $KMnO_4$ in wäßr. Aceton (H.). — Leicht bewegliches Öl von fettsäureartigem Geruch. Kp_{15}: 126—127°. Leicht löslich in Wasser, Alkalien. Reduziert FEHLINGsche Lösung schon in der Kälte. — Gibt beim Kochen mit Ammoniak und Essigsäure Pyrrolreaktion. Das Disemicarbazon schmilzt bei 226° (Zers.).

Dioxim, 2-Methyl-heptanol-(2)-dioxim-(3.6) $C_8H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_2C(OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-heptanol-(2)-dion-(3.6) mit Hydroxylamin (HARRIES, *B.* 35, 1182). — Wasserhelle Prismen aus verdunstendem Äther. Sintert bei 119°, schmilzt bei 123°. Leicht löslich.

6. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_{18}O_3$.

1. ***2-Methyl-nonanol-(2)-dion-(6.8), ϑ-Oxy-β.δ-dioxo-ϑ-methyl-nonan*** $C_{10}H_{18}O_3 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von 50%iger Schwefelsäure auf 2-Methyl-nonen-(2)-dion-(6.8) (LÉSER, *Bl.* [3] 27, 66). — Kp_{12}: 153—154°.

2. ***Dioxydihydrocitral*** $C_{10}H_{18}O_3 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CHO$ oder $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH(OH)\cdot CHO$ oder Gemisch der beiden. *B.* Aus Citraloxyd $C_{10}H_{16}O_2$ (Syst. No. 2460) durch Hydratation (PRILESHAJEW, *B.* 42, 4814). — Kp_{24}: 141—142°. D_{16}^{16}: 1,0335.

3. ***2.6-Dimethyl-octanol-(2)-dial-(1.8), β-Oxy-a.ϑ-dioxo-β.ζ-dimethyl-octan*** $C_{10}H_{18}O_3 = OHC\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Aus dem Dioxydihydrocitronellal-dimethylacetal (S. 851) (30 g) durch Oxydation mit der einem Atom O entsprechenden Menge Chromsäure (8,5 g) in (300 ccm) Eisessig (HARRIES, SCHAU-

WECKER, *B.* 34, 2990). — Dickes farbloses Öl von angenehmem Geruch. Kp_{10}: 138—140°. Unlöslich in Wasser, mit Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar. Reduziert stark FEHLINGsche Lösung. Wird durch Mineralsäuren und Alkalien polymerisiert bezw. verharzt. Rötet sofort fuchsinschweflige Säure.

c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_3$.

1. Pentadien-(1.4)-diol-(1.5)-on-(3), Bis-oxymethylen-aceton $C_5H_6O_3$ = HO·CH:CH·CO·CH:CH·OH. Dienolformel der S. 806 als Pentanon-(3)-dial-(1.5) OHC·CH_2·CO·CH_2·CHO aufgeführten Verbindung.

Monomethyläther des Bis-oxymethylen-acetons $C_6H_8O_3$ = HO·CH:CH·CO·CH:CH·O·CH_3. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus Pyron und einer Lösung von Kalium in Methylalkohol; man zerlegt das Salz mit Mineralsäure (WILLSTÄTTER, PUMMERER, *B.* 37, 3748; 38, 1465). — Gelbes Öl von saurer Reaktion. Geht beim Aufbewahren, rascher beim Destillieren in Pyron über. Das Kaliumsalz gibt in methylalkoholischer Lösung mit Methyljodid Gemische von Pyron, Methylpyron, einer Verbindung $C_8H_{14}O_3$ (s. u.) und dem Dimethyläther des Bis-oxymethylen-acetons. Der Monomethyläther des Bis-oxymethylen-acetons färbt sich mit Eisenchlorid intensiv rot. — $KC_6H_7O_3$ = KO·CH:CH·CO·CH:CH·O·CH_3. Zur Konstitution vgl. WILLSTÄTTER, PUMMERER, *B.* 38, 1462. *B.* Aus Pyron und einer Lösung von Kalium in Methylalkohol; man fällt die Lösung mit Äther (W., P., *B.* 37, 3748). Farblose, prismatische Krystalle. Liefert beim Neutralisieren oder bei trockner Destillation im Vakuum Pyron zurück. Mit Benzoylchlorid entsteht der Benzoesäureester. — $Cu(C_6H_7O_3)_2$. An einem Ende abgeschrägte Prismen (aus Essigester), im auffallenden Licht graugrün, im durchfallenden bläulichgrün. F: 157—158°. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in kochendem Aceton, sehr leicht in Chloroform.

Verbindung $C_8H_{14}O_3$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des Monomethyläthers des Bis-oxymethylen-acetons in methylalkoholischer Lösung und Methyljodid, neben anderen Produkten (WILLSTÄTTER, PUMMERER, *B.* 38, 1466). — Farblose, ätherartig riechende Flüssigkeit von campherähnlichem Geruch. Mit Wasserdampf flüchtig. Kp: 191—194° (korr.); Kp_{10}: 75—82°. D_4^{1}: 0,987. Schwer löslich in Wasser. Unbeständig gegen Permanganat. Addiert Brom.

Dimethyläther des Bis-oxymethylen-acetons, Bis-methoxyvinyl-keton $C_7H_{10}O_3$ = CH_3·O·CH:CH·CO·CH:CH·O·CH_3. *B.* Aus dem Kaliumsalz des Monomethyläthers (s. o.) in methylalkoholischer Lösung und Methyljodid (WILLSTÄTTER, PUMMERER, *B.* 38, 1466). — Schwach gelbliches Öl. $Kp_{13,5-14}$: 138—142°. Schwerer als Wasser. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, mischbar mit Äther, nicht mit Gasolin. Gibt mit Eisenchlorid ganz schwache Rosafärbung, die beim Stehen oder Anwärmen rasch tief blutrot wird.

Monoäthyläther des Bis-oxymethylen-acetons $C_7H_{10}O_3$ = HO·CH:CH·CO·CH:CH·O·C_2H_5. — $NaC_7H_9O_3$ = NaO·CH:CH·CO·CH:CH·O·C_2H_5. *B.* Aus Pyron und Natrium in Äthylalkohol (WILLSTÄTTER, PUMMERER, *B.* 37, 3749; 38, 1462).

2. 3-Methenol-pentandion-(2.4), Oxymethylen-acetylaceton $C_6H_8O_3$ = CH_3·CO·C(:CH·OH)·CO·CH_3. Enolformel der S. 808 als Formylacetylaceton CH_3·CO·CH(CHO)·CO·CH_3 aufgeführten Verbindung.

Methyläther, Methoxymethylen-acetylaceton $C_7H_{10}O_3$ = CH_3·CO·C(:CH·O·CH_3)·CO·CH_3. *B.* Aus Acetylaceton und Orthoameisensäuremethylester durch Essigsäureanhydrid (CLAISEN, *A.* 297, 58). — Farbloses Öl, beim Aufbewahren sich rötend. F: 6—7°. Kp_{16}: 140°.

Äthyläther, Äthoxymethylen-acetylaceton $C_8H_{12}O_3$ = CH_3·CO·C(:CH·O·C_2H_5)·CO·CH_3. *B.* Durch Kochen (40 Minuten) von Acetylaceton (100 g) Orthoameisensäureäthylester (148 g) und Essigsäureanhydrid (204 g) (CLAISEN, *B.* 26, 2731; *A.* 297, 57). — Farblose, etwas dickliche Flüssigkeit. Kp: 256—258°. Kp_{16}: 140—142°. Mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar. — Zersetzt sich mit Wasser sehr rasch in Alkohol und Oxymethylenacetylaceton (C., *A.* 297, 58). Kondensiert sich mit Kalium-Acetylaceton zu Methenyl-bis-acetylaceton (C., *A.* 297, 69). Gibt mit alkoholischem Ammoniak in der Kälte Aminomethylenacetylaceton CH_3·CO·C(:CH·NH_2)·CO·CH_3 (S. 808) (C., *A.* 297, 65).

3. Heptadien-(2.5)-diol-(2.6)-on-(4) $C_7H_{10}O_3$ = CH_3·C(OH):CH·CO·CH:C(OH)·CH_3. Dienolformel der S. 808 als Diacetylaceton CH_3·CO·CH_2·CO·CH_2·CO·CH_3 aufgeführten Verbindung.

Dimethyläther $C_9H_{14}O_3 = CH_3\cdot C(O\cdot CH_3):CH\cdot CO\cdot CH:C(O\cdot CH_3)\cdot CH_3$. Über eine Verbindung $C_9H_{14}O_3$, die vielleicht diese Konstitution besitzt, vgl. S. 809—810.

Diäthyläther $C_{11}H_{18}O_3 = CH_3\cdot C(O\cdot C_2H_5):CH\cdot CO\cdot CH:C(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_3$. Über eine Verbindung $C_{11}H_{18}O_3$, die vielleicht diese Konstitution besitzt, vgl. S. 810.

3. Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n}O_4$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_4H_8O_4$.

Die zuckerartigen Verbindungen dieser Klasse werden als Tetrosen bezeichnet.

1. *Butantriol-(2.3.4)-ale-(1), β.γ.δ-Trioxy-α-oxo-butane, Aldotetrosen* $C_4H_8O_4 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CHO$.

a) *Erythrosen* $C_4H_8O_4$ =

```
            H   H                                OH  OH
            ·   ·                                 ·   ·
I. HO·CH₂·C——C·CHO   und  II. HO·CH₂·C —— C·CHO.
            ·   ·                                 ·   ·
           OH  OH                                 H   H
```

α) *d-Erythrose* (Konfiguration entsprechend Formel I). *B.* Aus d-arabonsaurem Calcium durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferriacetat; der durch Alkohol isolierte Rohsirup wird in das Benzylphenylhydrazon umgewandelt und dieses durch Formaldehydlösung gespalten (RUFF, *B.* 32, 3674; 33, 1799 Anm. 6). — Nicht krystallisiert erhalten. $[\alpha]_D^{20}$ in wäßr. Lösung (c = 11,03) anfangs: +1°, nach 3 Tagen: —14,5° (R.). — Wird durch verdünnte Säuren zersetzt (R.). Reduziert kalte FEHLINGsche Lösung langsam (R.). Brom oxydiert zu d-Erythronsäure (R.). Natriumamalgam reduziert zu natürlichem, intramolekular-inaktivem Erythrit (S. 525) (R.). Gibt nicht die Aldehydreaktion mit Benzolsulfhydroxamsäure (ANGELI, MARCHETTI, *R. A. L.* [5] 17 II, 362). Ist durch Hefe nicht vergärbar (R.).

β) *l-Erythrose* (Konfiguration entsprechend Formel II). *B.* Man führt l-Arabinoseoxim durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in Tetraacetyl-l-arabonsäurenitril über, behandelt dasselbe mit alkoh.-ammoniakalischer Silberoxydlösung, wodurch l-Erythrose-diacetamid $HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (Syst. No. 159) entsteht, das mit sehr verd. warmer Schwefelsäure l-Erythrose liefert (WOHL, *B.* 32, 3667). Durch Oxydation von l-arabonsaurem Calcium mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Eisensalzen, analog d-Erythrose (RUFF, *B.* 34, 1365). — Sirup von süßem Geschmack (W.). $[\alpha]_D^{20}$ in Wasser (p = 5,29) anfangs: +2,40°, nach 3 Tagen: +21,5° (R.); über Drehungsvermögen vgl. auch W., *B.* 32, 3670. — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure Milchsäure (ELLETT, TOLLENS, *B.* 38, 499). Zeigt die Farbenreaktion mit α-Naphthol-Schwefelsäure (S. 816), sowie Rotfärbung mit Phloroglucin-Salzsäure (NEUBERG, *H.* 31, 564). Nicht vergärbar.

Dierythroseimin $C_8H_{15}O_6N = [CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH—]_2NH$ (mit O-Brücke zwischen CH_2 und CH). *B.* Aus l-Erythrose durch Ammoniumcarbonat beim Eindampfen der Lösung im Vakuum (WOHL, *B.* 32, 3671). — Krystalle aus Wasser. F: 155°. Schmeckt süß. Zeigt Mutarotation; Endwert $[\alpha]_D$: +136,3° (c = 1,3). Reagiert schwach alkalisch. — Die Lösung zersetzt sich beim Kochen mit Wasser langsam, schnell durch Alkalien. Reduziert warme FEHLINGsche Lösung.

γ) *dl-Erythrose, racem. Erythrose* (Formel I + Formel II s. o.). *B.* Aus dl-arabonsaurem Calcium durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferrisalz (RUFF, *B.* 34, 1366). Zur Reindarstellung mischt man gleiche Mengen d- und l-Erythrose-benzylphenylhydrazon und spaltet durch Formaldehyd (R.). — Sirup. Reduziert FEHLINGsche Lösung langsam in der Kälte, rasch beim Erhitzen (R.).

Als dl-Erythrose dürfte auch die Tetrose aufzufassen sein, die durch Kondensation von Glykolaldehyd mittels 1%iger Natronlauge bei 0° entsteht (vgl. E. FISCHER, LANDSTEINER, *B.* 25, 2553; E. FISCHER, *B.* 27, 3200; JACKSON, *Soc.* 77, 130; NEUBERG, *B.* 35, 2630). dl-Erythrose bildet wahrscheinlich auch einen Bestandteil der Produkte, die durch Oxydation von natürlichem Erythrit (vgl. S. 526) entstehen.

b) *Threosen* $C_4H_8O_4$ =

```
           OH   H                                 H   OH
            ·   ·                                 ·   ·
I. HO·CH₂·C —— C·CHO   und  II. HO·CH₂·C —— C·CHO.
            ·   ·                                 ·   ·
            H  OH                                OH   H
```

Bekannt ist nur die der Konfigurationsformel II entsprechende

l-Threose. B. Durch Eindampfen von Tetraacetyl-l-xylonsäurenitril mit Ammoniak entsteht l-Threosediacetamid $HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$, das mit verd. warmen Säuren l-Threose liefert (MAQUENNE, *C. r.* 130, 1403; *A. ch.* [7] 24, 404). Durch Oxydation von l-xylonsaurem Calcium mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Eisensalzen (RUFF, *B.* 34, 1370). — Sirup. — Durch Reduktion mit Natriumamalgam entsteht (in Wasser rechtsdrehender) l-Erythrit (S. 528) (M., R.). Das Osazon ist identisch mit d-Erythroseosazon.

c) Derivat eines ***Butantriol-(2.3.4)-als-(1)*** $C_4H_8O_4$ ***von unbekannter Konfiguration.***

γ-Oxy-β.δ-diäthoxy-α-oxo-butan, β-Oxy-α.γ-diäthoxy-butyraldehyd $C_8H_{16}O_4 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CHO$. *B.* Aus Äthoxyacetaldehyd $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CHO$ in wäßr. Lösung mittels K_2CO_3 (FRIED, *M.* 27, 1253). — Dünne, wasserhelle, bei längerem Stehen zäher werdende Flüssigkeit. Kp_{16}: 115—117°.

2. ***Butantriol-(1.3.4)-one-(2), α.γ.δ-Trioxy-β-oxo-butane, Ketotetrosen, Erythrulosen*** $C_4H_8O_4 =$

$$\text{I. } HO\cdot CH_2\cdot \overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH \quad \text{und} \quad \text{II. } HO\cdot CH_2\cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH.$$

a) *d-Erythrulose*, in Wasser *rechtsdrehende Erythrulose* (Konfiguration entsprechend Formel I). *B.* Durch Einw. des Sorbosebacterium auf eine 4%ige Lösung von natürlichem, intramolekular-inaktivem Erythrit (BERTRAND, *C. r.* 130, 1330; *A. ch.* [8] 3, 206, 259). — Sirup. Löslich in absol. Alkohol. In Wasser rechtsdrehend. — Reduziert FEHLINGsche Lösung in der Kälte. Verbindet sich mit Natriumdisulfit. Wird von Bromwasser nicht angegriffen. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entstehen (in Wasser linksdrehender) d-Erythrit und natürlicher, intramolekular-inaktiver Erythrit (B., *C. r.* 130, 1473; *A. ch.* [8] 3, 264). Ist unvergärbar.

b) *dl-Erythrulose, racem. Erythrulose* (Formel I + Formel II). Entsteht nach DENIGÈS (*A. ch.* [8] 18, 149, 168; vgl. NEUBERG, *H.* 31, 567, 569) bei der Oxydation von natürlichem Erythrit mit Brom, sowie nach NEUBERG (*B.* 35, 2627; vgl. FENTON, JACKSON, *Soc.* 75, 7; OFNER, *M.* 26, 1188) bei der Oxydation von natürlichem Erythrit mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferroverbindungen. Vgl. auch E. FISCHER, TAFEL, *B.* 20, 1090; E. F., *B.* 27, 3200.

3. ***2-Methylol-propandiol-(2.3)-al-(1), Trioxy-isobutyraldehyd*** $C_4H_8O_4 = (HO\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot CHO$.

Monoäthyläther $C_6H_{12}O_4 = (HO\cdot CH_2)_2C(O\cdot C_2H_5)\cdot CHO$. *B.* Aus Äthoxyacetaldehyd und Formaldehyd mittels Pottasche (KLÜGER, *M.* 26, 885). — Zähflüssiges, schwach gelbliches Öl.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_5H_{10}O_4$.

1. ***Pentantriol-(2.3.4)-al-(1), β.γ.δ-Trioxy-α-oxo-pentan, Methyl-(aldo)-tetrose, „Methyl-tetrose"*** $C_5H_{10}O_4 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot \overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CHO$[1]. *B.* Bei 1-stdg. Erwärmen von 1 Tl. Methyltetrosediacetamid mit 5 Tln. 5%iger Salzsäure (E. FISCHER, *B.* 29, 1381). Beim Erwärmen bis zur Lösung von Tetracetylrhamnonsäurenitril mit 5%iger Salzsäure (F.). Bei der Oxydation von rhamnonsaurem Calcium mit Ferriacetat und Wasserstoffsuperoxyd (RUFF, *B.* 35, 2362). — Gelbgefärbter Sirup. Schmeckt stark süß (R.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol (F.). Zeigt Mutarotation; $[\alpha]_D^{20}$ in 96%igem Alkohol anfangs: —30,5°, nach 40 Stunden: —16,35° (c = 9,47) (R.). — Reduziert FEHLINGsche Lösung. Liefert bei der Oxydation mit HNO_3 d-Weinsäure (F.). Bei der Oxydation mit Brom entsteht das Lacton der Methyltetronsäure (R.). Gibt in wäßr. Lösung mit diazobenzolsulfonsaurem Natrium Violettfärbung (R.).

Methyltetrose-diäthylmercaptal $C_9H_{20}O_3S_2 = CH_3\cdot[CH(OH)]_3\cdot CH(S\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Methyltetrose und Äthylmercaptan in konz. Salzsäure (RUFF, *B.* 35, 2365). — Weiße Nadeln

[1]) Die Konfiguration der Methyltetrose ist nach dem für die 4. Auflage geltenden Literatur-Schlußtermin [1. I. 1910] durch Untersuchungen von E. FISCHER, ZACH (*B.* 45, 3762 [1912]) vollständig aufgeklärt worden.

aus heißem Wasser. F: 108—109°. Geruchlos und fast geschmacklos. Löslich in verd. Natronlauge.

2. *Pentantriol-(3.4.5)-al-(1), γ.δ.ε-Trioxy-α-oxo-pentan, „Metasaccharopentose"* $C_5H_{10}O_4$ = HO·CH$_2$·CH(OH)·CH(OH)·CH$_2$·CHO. *B.* Durch Oxydation von Metasaccharinsäure (KILIANI, NAEGELL, *B.* 35, 3531), am besten in Form des Bariumsalzes, (K., LÖFFLER, *B.* 38, 2669) mit H_2O_2 bei Gegenwart von Ferriacetat. Durch Oxydation von parasaccharinsaurem Barium mit H_2O_2 in Gegenwart von Ferriacetat (K., L., *B.* 37, 1200; vgl. K., *B.* 41, 121). — Monokline (STEINMETZ, *B.* 41, 121) Krystalle. F: 93° (K., *B.* 41, 121). [α] (in Wasser): 0°. — Wird von Brom zu Pentantriol-(3.4.5)-säure-(1) oxydiert (K., N.; K., L., *B.* 38, 2669). Gibt mit verd. Salpetersäure (D: 1,2) rechtsdrehende α.β-Dioxyglutarsäure (K., L., *B.* 38, 3625). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht Pentantetrol-(1.2.3.5) (K., SAUTERMEISTER, *B.* 40, 4295). Liefert kein Osazon (K., L., *B.* 38, 2669).

Oxim $C_5H_{11}O_4N$ = HO·CH$_2$·CH(OH)·CH(OH)·CH$_2$·CH:N·OH. Prismatische Krystalle. F: 136°. $[\alpha]_D$: +10,6° (0,6324 g in 15 ccm Wasser) (KILIANI, SAUTERMEISTER, *B.* 40, 4294; vgl. K., *B.* 41, 120).

3. *Pentantriol-(1.4.5)-on-(2), α.δ.ε-Trioxy-β-oxo-pentan* $C_5H_{10}O_4$ = HO·CH$_2$·CH(OH)·CH$_2$·CO·CH$_2$·OH. *B.* Bei der Oxydation von isosaccharinsaurem Blei mit Wasserstoffsuperoxyd und Ferriacetat (RUFF, MEUSSER, FRANZ, *B.* 35, 2368). — Linksdrehend. — Zeigt mit diazobenzolsulfonsaurem Natrium keine Violettfärbung.

4. *Pentantriol-(1.2.4)-on-(3), α.β.δ-Trioxy-γ-oxo-pentan, Methyl-ketotetrose* $C_5H_{10}O_4$ = CH$_3$·CH(OH)·CO·CH(OH)·CH$_2$·OH. *B.* Durch Einw. von wäßr. Pottaschelösung auf CH$_3$·CHBr·CO·CHBr·CH$_2$Br (PASTUREAU, *Bl.* [4] 5, 226). — Flüssig. Reduziert stark. Liefert ein Osazon.

3. **Hexantriol-(3.4.5)-al-(1), γ.δ.ε-Trioxy-α-oxo-hexan, Digitoxose** $C_6H_{12}O_4$ = CH$_3$·CH(OH)·CH(OH)·CH(OH)·CH$_2$·CHO. Zur Konstitution vgl. KILIANI, *B.* 38, 4040. — *B.* Durch Spaltung von Digitoxin mit alkoholischer Salzsäure (KILIANI, *Ar.* 233, 319; 234, 486; *B.* 31, 2454). — Krystalle (aus Methylalkohol + Äther). F: 101° (K., *Ar.* 234, 486). Leicht löslich in Wasser und Aceton (K., *Ar.* 233, 320). $[\alpha]_D$: +46° (in wäßr. Lösung; p = 1,0906) (K., *Ar.* 234, 487). — Gibt mit eisenhaltiger Eisessig-Schwefelsäure eine tief indigoblaue Färbung (K., *Ar.*, 234, 276). Beim Kochen mit Ag_2O in wäßr. Lösung bildet sich Essigsäure (KILIANI, *B.* 32, 2197). Gibt bei der Oxydation mit Brom in wäßr. Lösung Digitoxonsäure (K., *B.* 38, 4041). Ist nicht zur Osazonbildung befähigt (K., *Ar.* 234, 487).

Oxim $C_6H_{13}O_4N$ = CH$_3$·[CH(OH)]$_3$·CH$_2$·CH:N·OH. *B.* Aus Digitoxose durch salzsaures Hydroxylamin und Sodalösung (KILIANI, *B.* 31, 2455). — Konzentrisch geordnete Nadeln (aus Äther). F: 102°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. Verwandelt sich bei längerem Aufbewahren in eine gelbe gummiartige Masse.

4. **Polyönanthaldehyd** $C_{28}H_{56}O_4$ (?) = CH$_3$·[CH$_2$]$_5$·CH(OH)·CH(C_5H_{11})·CH(OH)·CH(C_5H_{11})·CH(OH)·CH(C_5H_{11})·CHO (?) s. bei Önanthaldehyd S. 697.

b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_4$.

1. **3.4-Dimethyl-hexandiol-(3.4)-dion-(2.5), γ.δ-Dioxy-β.ε-dioxo-γ.δ-dimethyl-hexan, symm. Dimethyl-diacetyl-äthylenglykol** $C_8H_{14}O_4$ = CH$_3$·CO·C(OH)(CH$_3$)·C(OH)(CH$_3$)·CO·CH$_3$. *B.* Beim Behandeln von Diacetyl CH$_3$·CO·CO·CH$_3$ mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure (v. PECHMANN, *B.* 21, 1421). — Lange Nadeln (aus Ligroin). F: 96°. Nicht unzersetzt flüchtig. — Oxydiert sich sehr leicht (durch $FeCl_3$, $HgCl_2$) zu Diacetyl, auch schon beim Kochen mit Wasser an der Luft. Reduziert FEHLINGsche Lösung in der Kälte.

2. **2.2.5.5-Tetramethyl-hexandiol-(3.4)-dial-(1.6)** (?) $C_{10}H_{18}O_4$ = OHC·C(CH$_3$)$_2$·CH(OH)·CH(OH)·C(CH$_3$)$_2$·CHO (?). *B.* Durch Kondensation von Glyoxal und Isobutyraldehyd in Wasser mittels konz. Pottaschelösung (ROSINGER, *M.* 28, 949). — Krystalle. F: 130°. Kp_{14}: 140°. Beim Umkrystallisieren aus Äther wird ein weißes Produkt vom Schmelzpunkt 55° erhalten, das die gleiche Zusammensetzung besitzt (ROSINGER, *M.* 28, 951;

vgl. auch v. HORNBOSTEL, SIEBNER, *M.* 20, 835). — Wirkt stark reduzierend, gibt schon in der Kälte in ammoniakalischer $AgNO_3$-Lösung einen Silberspiegel. Durch Reduktion mit Aluminiumamalgam entsteht $HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot OH$ (?) (R.).

c) Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-4}O_4$.

3-Methyl-heptanol-(3)-trion-(2.5.6) $C_8H_{12}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Eintröpfeln von Normalalkalilauge in die Lösung von Diacetyl in 4 Teilen Wasser; man säuert mit H_2SO_4 an und extrahiert mit Äther (v. PECHMANN, WEDEKIND, *B.* 28, 1846). — Öl. Kp_{18}: gegen 128°. Kp_{60}: gegen 190° (geringe Zersetzung). Mischbar mit Wasser usw., aber nicht mit Ligroin. — Wird durch Alkalien in p-Xylochinon verwandelt.

4. Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n}O_5$.

(Pentosen.)

Einige Aldopentosen $C_5H_{10}O_5 = CH_2(OH)\cdot[CH(OH)]_3\cdot CHO$ und Methyl-aldopentosen $CH_3\cdot[CH(OH)]_4\cdot CHO$ sind als komplexe Kohlehydrate, aus denen sie durch Hydrolyse mit verdünnten Säuren abgespalten werden — *Pentosane* bezw. *Methyl-pentosane* —, sehr verbreitet in pflanzlichen Produkten; vgl. über die Pentosane und Methyl-pentosane Syst. No. 4764. Pentosen entstehen auch aus Nucleoproteiden des Pankreas, der Leber, des Thymus usw. bei der hydrolytischen Spaltung; vgl. dazu: HAMMARSTEN, *H.* 19, 26; BANG, *H.* 26, 145; BLUMENTHAL, *C.* 1897 I, 938; GRUND, *H.* 35, 111. — Frei finden sich Pentosen zuweilen im Harn („Pentosurie"); vgl. dazu: SALKOWSKI, *H.* 27, 507; NEUBERG, „Ergebnisse der Physiologie", Jahrg. 3, Abt. I, S. 373 ff. [Wiesbaden 1904]; LUZZATTO, *B. Ph. P.* 6, 87; *A. Pth.* Spl.-Bd. 1908, 366; COMINOTTI, *Bio. Z.* 22, 106.

Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren entsteht aus den Pentosen viel Furfurol, aus den Methyl-pentosen viel Methyl-furfurol (2-Methyl-5-formyl-furan). Hierauf beruhen die gebräuchlichen Methoden zur quantitativen Bestimmung der Pentosen, zum Teil auch die Methoden für ihren Nachweis. Sie sind zusammenfassend von B. TOLLENS in ABDERHALDENS Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II [Berlin und Wien 1910], S. 95 ff. und 128 ff. geschildert.

Farbenreaktionen.

1. Phloroglucin-Reaktion. Beim Erwärmen von Pentosen (bezw. Pentosanen) mit (etwa 18%iger) Salzsäure unter Zusatz von Phloroglucin tritt eine schön violettrote Färbung ein, die spektroskopisch noch näher charakterisiert werden kann. Die gleiche Reaktion ist auch der Glykuronsäure und den gepaarten Glykuronsäuren eigen. Vgl. dazu: WHEELER, TOLLENS, *A.* 254, 329; NEUBERG, *H.* 31, 565, 569; PINOFF, *B.* 38, 766.

2. Orcin-Reaktion. Bei Zugabe von Pentosen zu einer zuvor zum Sieden erwärmten, salzsauren Lösung von Orcin, die mit etwas Eisenchlorid versetzt ist, tritt sofort oder sehr bald Grünfärbung ein. Glykuronsäure gibt die Reaktion erst nach längerem Erwärmen. Vgl. dazu: ALLEN, TOLLENS, *A.* 260, 305; SACHS, *Bio. Z.* 1, 385; BIAL, *Bio. Z.* 3, 323; LEFÈVRE, TOLLENS, *B.* 40, 4520; PIERAERTS, *C.* 1908 II, 1209; 1909 I, 1270; *Bl.* [4] 3, 1157; JOLLES, *Ch. Z.* 33, 1238.

3. Anilin-Reaktion. Man destilliert mit Salzsäure und prüft im Destillat auf Furfurol, das aus Pentosen sowie aus Glykuronsäure entsteht, oder auf Methylfurfurol, das aus Methyl-pentosen gebildet wird. Bei Gegenwart von Furfurol gibt das Destillat beim Auftropfen auf ein mit essigsaurem Anilin getränktes Papier eine prächtige Rotfärbung. Methylfurfurol gibt mit Anilinacetat eine viel weniger intensive Gelbfärbung.

Über direkten Nachweis von Methyl-pentosen neben Pentosen (ohne Destillation) s. ROSENTHALER, *Fr.* 48, 165.

Für die quantitative Bestimmung destilliert man mit Salzsäure und fällt im Destillat das Furfurol mit Phloroglucin als „Furfurol-Phloroglucid", das zur Wägung gebracht wird. Aus einem Gemenge von Furfurol-Phloroglucid mit Methyl-furfurol-Phloroglucid läßt sich letzteres durch Kochen mit starkem Alkohol ausziehen. Näheres über die Ausführung nebst Tabellen für die Berechnung s. in dem oben zitierten Artikel von TOLLENS in ABDERHALDENS Handbuch, S. 130—138, 154—158. — Nach WARNIER (*R.* 17, 377) scheinen Hexosane bei der Destillation mit 12%iger Salzsäure auch kleine Mengen von Furfurol zu liefern.

Bestimmung von Pentosen in Substanzen, die gleichzeitig Glykuronsäure enthalten: Lefèvre, Tollens, *B.* **40**, 4519.

S. auch S. 816 Allgemeines über Nachweis und Bestimmung von Zuckerarten; ferner die speziellen Angaben bei Arabinose S. 862—863 und Rhamnose S. 873—874.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_5H_{10}O_5$.

1. ***Pentantetrol-(2.3.4.5)-ale-(1), β.γ.δ.ε-Tetroxy-α-oxo-pentane, normale Aldopentosen*** $C_5H_{10}O_5$ = HO·CH_2·CH(OH)·CH(OH)·CH(OH)·CHO.

a) ***Ribosen*** $C_5H_{10}O_5$ =

```
         H   H   H                           OH  OH  OH
I. HO·CH₂·C———C———C·CHO   und   II. HO·CH₂·C———C———C·CHO.
         OH  OH  OH                          H   H   H
```

α) ***d-Ribose, linksdrehende Ribose*** (Konfiguration entsprechend Formel I). *B.* Durch Hydrolyse von Inosinsäure, Guanylsäure (Syst. No. 4843) und Hefenucleinsäure (Syst. No. 4818) (bezw. ihrer Spaltungsprodukte, der d-Riboside Inosin, Guanosin, Adenosin)[1]) (Levene, Jacobs, *B.* **42**, 3247; vgl. Bang, *H.* **26**, 145; Bang, Raschou, *B. Ph. P.* **4**, 178; Bauer, *B. Ph. P.* **10**, 352; Neuberg, Brahn, *Bio. Z.* **5**, 438; *B.* **41**, 3376; N., *B.* **42**, 2806; Haiser, Wenzel, *M.* **29**, 160, 172; **30**, 153, 159, 379, 385; Levene, Jacobs, *B.* **41**, 2704; **42**, 335, 1198, 2102, 2471, 2477, 2706). — *Darst.* Man erhitzt 5 g Inosin (oder Guanosin) 1 Stunde mit 500 ccm $n/_{10}$-Schwefelsäure, fällt aus der Lösung durch etwas überschüssiges Silbersulfat das Hypoxanthin (bezw. Guanin), läßt über Nacht stehen, filtriert, fällt im Filtrat das Silber durch Schwefelwasserstoff, die Schwefelsäure durch frisch bereitetes Bariumcarbonat, dampft die Lösung unter vermindertem Druck zum Sirup ein, zieht denselben mit absol. Alkohol aus und läßt die alkoh. Lösung im Vakuumexsiccator bis zur Krystallisation eindunsten (L., J., *B.* **42**, 1201, 2473; Levene in Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II [Berlin und Wien 1910], S. 606, 607). — Platten (aus heißem absol. Alkohol). F: gegen 86—87° (korr.); $[\alpha]_D$: —19,5° (0,1321 g in 3,3872 g wäßr. Lösung) (Levene, Jacobs, *B.* **42**, 1201). — Wird von Salpetersäure zu Ribotrioxyglutarsäure oxydiert (L., J., *B.* **42**, 3248). Gibt dasselbe Phenylosazon wie d-Arabinose (L., J., *B.* **42**, 1202 Anm., 2105).

d-Ribosephosphorsäure $C_5H_{11}O_8P$ = $(HO)_2PO·O·C_4H_5(OH)_3$·CHO. *B.* Bei der Spaltung von Inosinsäure (Syst. No. 4843) mittels Schwefelsäure (Levene, Jacobs, *B.* **41**, 2706). — Reduziert Fehlingsche Lösung. Wird durch Säuren in d-Ribose und Phosphorsäure gespalten. — $BaC_5H_9O_8P + 5H_2O$. Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser; geht beim Erhitzen der Lösung teilweise in basisches Salz über.

β) ***l-Ribose, rechtsdrehende Ribose*** (Konfiguration entsprechend Formel II s. o.). *B.* Durch Reduktion von l-Ribonsäurelacton mit Natriumamalgam (E. Fischer, Piloty, *B.* **24**, 4220); man behandelt das Reaktionsprodukt mit p-Bromphenylhydrazin und zersetzt das gebildete l-Ribose-p-bromphenylhydrazon durch Kochen mit Benzaldehyd (van Ekenstein, Blanksma, *C.* **1909** II, 14). — Farblose Krystalle (aus absol. Alkohol) von süßem Geschmack. F: 87°. $[\alpha]_D$: +18,8° (in 1,5%iger wäßr. Lösung) (v. E., B.). — Wird von Natriumamalgam zu Adonit reduziert (E. Fischer, *B.* **26**, 638). Liefert dasselbe Osazon wie l-Arabinose (E. F., P.).

b) ***Arabinosen*** $C_5H_{10}O_5$ =

```
         H   H   OH                          OH  OH  H
I. HO·CH₂·C———C———C·CHO   und   II. HO·CH₂·C———C———C·CHO.
         OH  OH  H                           H   H   OH
```

α) ***d-Arabinose, linksdrehende Arabinose*** (Konfiguration entsprechend Formel I). *B.* Man spaltet d-Arabinose-diacetamid durch Erwärmen mit Säuren (letzte Stufe des Abbaus der d-Glykose zu d-Arabinose) (Wohl, *B.* **26**, 739; Neuberg, Wohlgemuth, *H.* **35**, 34). Bei der Oxydation von d-glykonsaurem Calcium mit basischem Ferriacetat und

[1]) Das Vorliegen von d-Ribose wird nach dem für die 4. Auflage geltenden Literatur-Schlußtermin [1. I. 1910] durch Untersuchungen von Steudel, Brigl, *H.* **68**, 50; Haiser, Wenzel, *M.* **31**, 360 [1910]; v. Braun, *B.* **46**, 3949 [1913]; van Ekenstein, Blanksma *C.* **1914** I, 965 erhärtet.

Wasserstoffsuperoxyd (RUFF, *B.* 31, 1574; 32, 553; 33, 1799 Anm. 6; 35, 2360 Anm.). Durch Kochen der wäßr. Lösung von Mercuri-d-glykonat (GUERBET, *C. r.* 146, 134; *Bl.* [4] 3, 431). Durch Elektrolyse von d-Glykose in verd. Schwefelsäure (LÖB, *Bio. Z.* 17, 137; 22, 104; *Z. El. Ch.* 16, 1). Gewinnung von d-Arabinose aus dl-Arabinose durch Spaltung mittels l-Menthylhydrazins, das nur mit d-Arabinose ein schwer lösliches Hydrazon liefert: NEUBERG, *B.* 36, 1194. d-Arabinose wird aus dl-Arabinose auch erhalten durch Spaltung mittels asymm. d-Amylphenylhydrazins, das mit d-Arabinose ein leichter lösliches Hydrazon bildet als mit l-Arabinose (N., FEDERER, *B.* 38, 872). Bei Einführung von racem. Arabinose in den Tierkörper erscheint im Harn ein Gemisch von d-Arabinose und racem. Arabinose, weil die leichter angreifbare l-Komponente vom Organismus in größerem Betrage als die d-Komponente anderweit verwertet wird (NEUBERG, WOHLGEMUTH, *B.* 34, 1748; *H.* 35, 48, 68). — Reinigung über das Benzylphenylhydrazon: RUFF, OLLENDORFF, *B.* 32, 3235, über das Diphenylhydrazon: NEUBERG, WOHLGEMUTH, *H.* 35, 34. — Rhombische (H. TRAUBE, *B.* 26, 741) Prismen von süßem Geschmack (WOHL). Schmilzt über P_2O_5 getrocknet bei 158,5° bis 159,5° (korr.) (RUFF, *B.* 32, 554). Löslich in 2,19 Tln. Wasser von 0°, 1,696 Tln. Wasser von 10°, 219,1 Tln. 90°/$_0$igem Alkohol von 9° (R., *B.* 32, 555). Zeigt Mutarotation; $[\alpha]_D^{20}$ (Endwert): —105,1° (c = 9,4253) (R., *B.* 32, 554). Ist aus wäßr. Lösung durch ammoniakalischen Bleiessig fällbar (R., *B.* 32, 554). — Verhält sich chemisch wie l-Arabinose. Ist nicht vergärbar. Verhalten im Tierkörper: NEUBERG, WOHLGEMUTH, *B.* 34, 1745; *H.* 35, 41. — Quantitative Bestimmung als Diphenylhydrazon: NEUBERG, WOHLGEMUTH, *H.* 35, 37.

Oxim $C_5H_{11}O_5N$ = HO·CH_2·[CH·OH]$_3$·CH:N·OH. Farblose prismatische Blättchen (aus Methylalkohol). F: 138—139°. Zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Entwicklung von HCN. Zeigt Mutarotation; $[\alpha]_D^{20}$ (Endwert): —13,23° (in 8°/$_0$iger wäßr. Lösung) (RUFF, *B.* 31, 1576).

β) ***l-Arabinose, rechtsdrehende Arabinose***, gewöhnliche Arabinose (Konfiguration entsprechend Formel II S. 859).

Vorkommen, Bildung, Darstellung.

V. und *B.* Ist in Form von komplexen Polysacchariden (Pentosanen), die durch Hydrolyse mit Säuren l-Arabinose liefern, im Pflanzenreiche sehr verbreitet. Solche l-Arabinose liefernde Stoffe sind namentlich gefunden worden: in der Zuckerrübe (SCHEIBLER, *B.* 1, 58, 108; 6, 612; ALLEN, TOLLENS, *A.* 260, 301; v. LIPPMANN, *B.* 23, 3564); im arabischen Gummi (SCH., *B.* 6, 612; 17, 1730; CLAESSON, *B.* 14, 1270; KILIANI, *B.* 15, 37; 19, 3030 Anm.; 20, 282, 344; v. LIPPMANN, *B.* 17, 2238); im Kirschgummi (BAUER, *J. pr.* [2] 30, 379; 34, 47). Ausführliche Angaben über das Vorkommen derartiger l-Arabinose liefernder Stoffe s. in E. O. v. LIPPMANN, Die Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl. [Braunschweig 1904], S. 48 ff. und S. 1874. Aus späterer Zeit (1904 bis Ende 1909) nachzutragen sind die folgenden Angaben über das Vorkommen l-Arabinose liefernder Stoffe: Im Seetang (Fucus) (MÜTHER, TOLLENS, *B.* 37, 299); in den Blättern von Adonis vernalis (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *C.* 1908 I, 119); im Mandelgummi (HUERRE, *C.* 1908 II, 425); im Aprikosengummi (LEMELAND, *C.* 1905 I, 1716); in den Kakaofrüchten (Fruchtwand und Fruchtfleisch), Kakaobohnen und ihren Schalen (TOLLENS, MAURENBRECHER, *B.* 38, 501; MAURENBRECHER, TOLLENS, *B.* 39, 3576; *C.* 1907 I, 53); in den Blättern von Javatee (Thea assamica) (M., T., *B.* 39, 3581; C. 1907 I, 54); in verschiedenen Samen und Fruchtschalen (E. SCHULZE, GODET, *H.* 61, 350). — In den Blättern von Polyscias nodosa findet sich ein Saponin, das durch Spaltung mit verd. Säuren l-Arabinose, d-Glykose und Sapogenin liefert (VAN DER HAAR, *C.* 1908 II, 1440; *Ar.* 247, 217). — Das Auftreten von freier l-Arabinose im Harn ist bei einem Fall von Pentosurie festgestellt worden (LUZZATTO, *B. Ph. P.* 6, 90; *A. Pth.* Spl.-Bd. 1908, 366). — Über Abspaltung von l-Arabinose aus dl-Arabinose mittels optisch aktiver Hydrazine vgl. NEUBERG, *B.* 36, 1194; N., FEDERER, *B.* 38, 872.

Darst. Man läßt 1 Tl. feingepulvertes Kirschgummi in 3 Tln. 2°/$_0$iger Schwefelsäure über Nacht in geräumigen Kolben stehen, erhitzt darauf unter zeitweiligem Umschütteln 10 Stunden in siedendem Wasserbade, neutralisiert die entstandene Lösung in großen Schalen durch heiß gesättigtes Barytwasser, das man unter kräftigem Umrühren zugibt, verdampft (ohne Filtration) bis zum doppelten Gewicht des verwendeten Kirschgummis, rührt die noch warme Mischung mit 1,5 Tln. (bezogen auf angewandtes Kirschgummi) 95°/$_0$igem Alkohol durch, gießt die Lösung nach 12—24-stündigem Stehen von dem gummiartigen Rückstand ab und konzentriert sie, bis sie beim Erkalten zum Krystallbrei erstarrt, der abgesogen und mit Alkohol (D: 0,82—0,825) gewaschen wird; aus dem Gummirückstand lassen sich durch Lösen in 6—7°/$_0$ seines Gewichts Wasser und Behandlung mit Alkohol usw., aus der Mutterlauge durch Konzentration noch weitere Mengen l-Arabinose gewinnen (KILIANI, KOEHLER, *B.* 37, 1210; vgl. BAUER, *J. pr.* [2] 34, 47; KILIANI, *B.* 19, 3030; HAUERS, TOLLENS, *B.*

36, 3309). Man rührt 1 kg grob gemahlenes Kirschgummi mit 7 Liter Wasser, welches 280 g konz. Schwefelsäure enthält, bis zum völligen Quellen an, erhitzt 5 Stunden in einem Porzellantopf auf Wasserbadtemperatur, neutralisiert die noch heiße Flüssigkeit in einer Schale mit 300—320 g gefälltem (magnesiumfreiem) Calciumcarbonat und filtriert durch einen Beutel; zur Zerstörung evtl. beigemengter Galaktose setzt man die Flüssigkeit 3—4 Tage der Vergärung durch Preßhefe aus, filtriert, dampft zum Sirup ein, scheidet mit Alkohol gummiartige Substanzen ab, dampft im Vakuum zum Sirup ein, löst und wiederholt das Fällen mit Alkohol usw. mehrmals und erhält schließlich einen Sirup, aus dem l-Arabinose krystallisiert (TOLLENS in ABDERHALDENS Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II [Berlin und Wien 1910], S. 64). Zur Reinigung krystallisiert man aus Wasser + Alkohol um (KILIANI, KOEHLER; TOLLENS). Isolierung über das Benzylphenylhydrazon: RUFF, OLLENDORFF, *B.* 32, 3236, über das Diphenylhydrazon: NEUBERG, *B.* 33, 2253; man spaltet die Hydrazone mittels Formaldehyds.

Physikalische Eigenschaften der l-Arabinose.

Rhombische (GROTH, HINTZE, *B.* 6, 615) prismatische Nadeln von süßem Geschmack; weniger süß als Rohrzucker (SCHEIBLER, *B.* 1, 109), doch süßer als Galaktose (v. LIPPMANN, *B.* 17, 2239). Schmilzt bei 160° (SCH., *B.* 1, 109; v. L., *B.* 17, 2239) (über P_2O_5 getrocknet), bei 158,5—159,5° (korr.) (RUFF, *B.* 32, 554). Löslich in 2,18 Tln. Wasser von 0°, 1,685 Tln. Wasser von 10°, 238,3 Tln. 90%igem Alkohol von 9° (RUFF). — l-Arabinose ist stark rechtsdrehend. Zeigt Mutarotation. Die Anfangsdrehung der wäßr. Lösung ($[\alpha]_D$ berechnet: 170—190°) (vgl. darüber: PARCUS, TOLLENS, *A.* 257, 174, 177; TANRET, *Bl.* [3] 15, 201; E. O. v. LIPPMANN, Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl. [Braunschweig 1904], S. 62) sinkt beim Stehen allmählich bis zu einem konstanten Endwert (über den zeitlichen Verlauf der Drehungsabnahme vgl. PARCUS, TOLLENS; OSAKA, *Ph. Ch.* 35, 663). Dieser Endwert ist $[\alpha]_D^{20}$: +104,4° (c = 10) (SCHEIBLER, *B.* 17, 1731), $[\alpha]_D^{20}$: +105,4° (c = 10) (v. LIPPMANN, *B.* 17, 2239; 23, 3565), $[\alpha]_D$: +105,1° (0,8686 g in 10,2685 g Lösung) (KILIANI, *B.* 19, 3031). Er erniedrigt sich mit steigender Temperatur (TANRET, *Bl.* [3] 15, 201). Fast sofort stellt sich der Endwert ein, wenn man der wäßr. Lösung eine sehr kleine Menge Ammoniak zusetzt (SCHULZE, TOLLENS, *A.* 271, 53). Über Modifikationen der l-Arabinose, auf deren Existenz die Erscheinung der Mutarotation zurückgeführt wird, vgl. TANRET, *Bl.* [3] 15, 201; *Bl.* [3] 33, 345; *Ph. Ch.* 53, 692. — Molekulare Verbrennungswärme: 557,1 Cal. (BERTHELOT, MATIGNON, *C. r.* 111, 12; *Bl.* [3] 4, 249; *A. ch.* [6] 21, 412), 558,3 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 45, 305).

Chemisches und biochemisches Verhalten der l-Arabinose.

l-Arabinose liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferrosulfat (neben sauren Produkten) l-Arabinoson $HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CHO$ (S. 877) (MORRELL, CROFTS, *Soc.* 75, 791; 83, 1285; M., BELLARS, *Soc.* 87, 280). Brom erzeugt l-Arabonsäure $C_5H_{10}O_6$ (BAUER, *J. pr.* [2] 30, 379; 34, 47; KILIANI, *B.* 19, 3031; 20, 344). Mit Salpetersäure (D: 1,2) entstehen l-Arabonsäure und l-Trioxyglutarsäure $C_5H_8O_7$ (K., *B.* 21, 3006; E. FISCHER, *B.* 24, 1839, 1844). Bei der Oxydation mit Kupferhydroxyd und Ätznatron wurden erhalten: Kohlensäure, Ameisensäure, l-Arabonsäure, wenig l-Ribonsäure, viel Glykolsäure, viel dl-Erythronsäure, wenig dl-Glycerinsäure und wenig dl-Threonsäure (NEF, *A.* 357, 216). Mit überschüssigem Silberoxyd in verd. ätzalkalischer Lösung entstehen Kohlensäure, Ameisensäure und Oxalsäure (NEF, *A.* 357, 289). — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam wird l-Arabit $C_5H_{12}O_5$ gebildet (KILIANI, *B.* 20, 1233, 1571). — Beim Erhitzen von l-Arabinose mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 200° entsteht reichlich Furfurol (jedoch noch nicht bei vorsichtigem Destillieren einer wäßr. Lösung bei 100°) (BERTHELOT, ANDRÉ, *C. r.* 123, 625; *A. ch.* [7] 11, 176). Beim Erwärmen mit Säuren entstehen Furfurol, Huminsubstanz, Ameisensäure und Kohlensäure (STONE, TOLLENS, *B.* 21, 2150; *A.* 249, 227; BERTH., AND.). — Bräunt sich beim Kochen mit Alkalien und liefert dabei dl-Milchsäure (ARAKI, *H.* 19, 463; KATSUYAMA, *B.* 35, 670); Bräunung und Milchsäurebildung bleiben aus, wenn gleichzeitig mit der Alkaliwirkung eine Oxydationswirkung durch Lüftung ausgeübt und nicht über 45° erhitzt wird (FRAMM, *C.* 1896 II, 824). Über die bei der Einw. von Kalkhydrat gebildeten Säuren vgl. KILIANI, KOEHLER, *B.* 37, 1212. — Bei längerem Stehen der Lösung von l-Arabinose in methylalkoholischem Ammoniak entsteht l-Arabinosimin $C_5H_{11}O_4N$ (S. 864) (LOBRY DE BRUYN, VAN LEENT, *R.* 14, 145; *B.* 28, 3083; vgl. E. FISCHER, LEUCHS, *B.* 35, 3790; IRVINE, *Bio. Z.* 22, 363). Mit Zinkhydroxydammoniak wird Methylimidazol gebildet (WINDAUS, *B.* 40, 800; INOUYE, *B.* 40, 1892). — Beim Erhitzen von l-Arabinose mit HCl enthaltendem Methylalkohol entstehen zwei diastereoisomere (α- und β-) Methyl-l-arabinoside (S. 864) (E. FISCHER, *B.* 26, 2407; 28, 1156; PURDIE, ROSE, *Soc.* 89, 1207). Beim Zusammenschmelzen von Arabinose mit Polyoxymethylen und Behandeln der Schmelze mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure entsteht Dimethylen-arabinose $C_7H_{10}O_5$ (Syst. No. 3030) (LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* 22,

162). Arabinose reagiert mit Chloral beim Erhitzen in Gegenwart von Salzsäure unter Bildung von α- und β-Arabinochloralose $C_7H_9O_5Cl_3$ (Syst. No. 2734) (HANRIOT, *C. r.* **120**, 154; *A. ch.* [8] **18**, 487). Mit HCl-haltigem Aceton entsteht Diisopropyliden-arabinose („Arabinose-diaceton") $C_{11}H_{18}O_5$ (Syst. No. 3030) (E. FISCHER, *B.* **28**, 1163). Mit Benzaldehyd in Gegenwart von P_2O_5 entsteht Dibenzal-arabinose $C_{19}H_{18}O_5$ (Syst. No. 3030) (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *R.* **25**, 153). Durch Anlagerung von Blausäure und nachfolgende Verseifung wird ein Gemisch von l-Mannonsäure (KILIANI, *B.* **19**, 3033; **20**, 282, 339) und l-Glykonsäure gebildet (E. FISCHER, *B.* **23**, 2134, 2611). Bindung von CO_2 in Gegenwart von $Ca(OH)_2$: SIEGFRIED, HOWWJANZ, *H.* **59**, 388. Gibt nicht die Aldehydreaktion mit Benzolsulfhydroxamsäure (ANGELI, MARCHETTI, *R. A. L.* [5] **17** II, 363).

l-Arabinose gibt bei Einw. des Sorbosebacteriums l-Arabonsäure (BERTRAND, *C. r.* **127**, 728; *Bl.* [3] **19**, 1003; *A. ch.* [8] **3**, 273). Gärt nicht mit Hefe (SCHEIBLER, *B.* **1**, 111; v. LIPPMANN, *B.* **17**, 2239; STONE, TOLLENS, *A.* **249**, 267; E. FISCHER, THIERFELDER, *B.* **27**, 2034; LINDNER, *C.* **1901** I, 56); ebensowenig mit Hefepreßsaft (BUCHNER, RAPP, *B.* **31**, 1090, 1094). Bei der Gärung durch den Bacillus aethaceticus entstehen Wasserstoff, Kohlensäure, Äthylalkohol, Essigsäure, Spuren von Bernsteinsäure und wechselnde Mengen Ameisensäure (FRANKLAND, MAC GREGOR, *Chem. N.* **66**, 33; *Soc.* **61**, 737). Der Pneumokokkus FRIEDLÄNDER erzeugt Essigsäure und l-Milchsäure (GRIMBERT, *Bl.* [3] **15**, 94). Bacterium coli commune liefert l-Milchsäure (PÉRÉ, *C.* **1898** I, 518), dl-Milchsäure, Äthylalkohol und Essigsäure (HARDEN, *Soc.* **79**, 624). Bei der Fäulniszersetzung werden flüchtige fette Säuren, Bernsteinsäure, zuweilen anscheinend auch Alkohol gebildet (E. SALKOWSKI, *H.* **30**, 478). Der Bacillus orthobutylicus erzeugt Butylalkohol, Buttersäure, Essigsäure, Kohlensäure und Wasserstoff (GRIMBERT, *C.* **1894** I, 871). — Verhalten von l-Arabinose im Tierkörper: E. SALKOWSKI, *H.* **32**, 393; NEUBERG, WOHLGEMUTH, *B.* **34**, 1745; *H.* **35**, 41; BRASCH, *Z. B.* **50**, 148.

Analytisches.

(Vgl. auch S. 858 und TOLLENS in ABDERHALDENS Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II [Berlin und Wien 1910], S. 95 ff. und 128 ff.)

Nachweis. l-Arabinose zeigt die allgemeinen Farbenreaktionen der Pentosen (vgl. S. 858). Beim Erwärmen mit Phloroglucin und verd. Chlorwasserstoffsäure entsteht eine kirschrote Färbung, die spektroskopisch noch näher charakterisiert werden kann (WHEELER, TOLLENS, *A.* **254**, 329; ALLEN, T., *A.* **260**, 304; T., *B.* **29**, 1202; PINOFF, *B.* **38**, 766); dieselbe Reaktion gibt aber auch Glykuronsäure (WH., T., *A.* **254**, 333 Anm.). Bei Zugabe zu einer mit etwas $FeCl_3$ versetzten salzsauren Lösung von Orcin, die vorher zum Sieden erhitzt war, tritt Grünfärbung ein; Glykuronsäure gibt diese Reaktion erst, wenn nachträglich wieder erhitzt wird (vgl. BIAL, *C.* **1902** II, 295; **1903** II, 1021; *Bio. Z.* **3**, 323; SACHS, *Bio. Z.* **1**, 385; **2**, 245; LEFÈVRE, TOLLENS, *B.* **40**, 4520; s. auch JOLLES, *Bio. Z.* **2**, 243; *Fr.* **46**, 764; *Ch. Z.* **33**, 1238). Beim Erwärmen mit Naphthoresorcin und verd. Salzsäure wird ein in Äther unlöslicher Niederschlag erzeugt, dessen alkoh. Lösung grün fluoresciert; Glykuronsäure bildet dagegen eine blaue Substanz, die in Äther löslich ist (TOLLENS, RORIVE, *B.* **41**, 1785, 1788; *C.* **1908** II, 447, 448). Das durch Erhitzen mit Säuren aus l-Arabinose entwickelte Furfurol erzeugt auf einem mit essigsaurem Anilin oder Xylidin betupftem Stück Papier prächtige Rotfärbung (H. SCHIFF, *A.* **239**, 380; STONE, TOLLENS, *A.* **249**, 231; BIELER, TOLLENS, *A.* **258**, 121 Anm.; ROSENTHALER, *Fr.* **48**, 168 Anm. 4). Über Nachweis des gebildeten Furfurols mit Resorcin oder Pyrogallol und Salzsäure vgl. ROS., *Fr.* **48**, 169). — Zur Unterscheidung von anderen Pentosen und zum Nachweis neben solchen bezw. zur Trennung von solchen sowie von Hexosen eignen sich: das in Wasser schwer lösliche p-Bromphenylhydrazon [F: 162°] (E. FISCHER, *B.* **27**, 2491), das schwer lösliche Diphenylhydrazon [F: 204—205°] (NEUBERG, *B.* **33**, 2253; vgl. 2248; N., WOHLGEMUTH, *H.* **35**, 38; MÜTHER, TOLLENS, *B.* **37**, 312; T., MAURENBRECHER, *B.* **38**, 501; vgl. MAURENBRECHER, TOLLENS, *B.* **39**, 3578, 3582), das in 75%igem Alkohol schwer lösliche Benzylphenylhydrazon [F: 174° (korr.)] (RUFF, OLLENDORFF, *B.* **32**, 3236; vgl. HILGER, ROTHENFUSZER, *B.* **35**, 1842; HAUERS, TOLLENS, *B.* **36**, 3311, 3313), das β-Naphthylhydrazon (dies speziell zum Nachweis neben dem viel leichter löslichen l-Xylose-β-naphthylhydrazon) (HILGER, ROTHENFUSZER, *B.* **35**, 4445), und das p-Brombenzoylhydrazon (KENDALL, SHERMAN, *Am. Soc.* **30**, 1453). — Nachweis durch Wägung der unter bestimmten Bedingungen erhältlichen Gewichtsmengen Osazon: MAQUENNE, *C. r.* **112**, 799. — Von l-Xylose kann l-Arabinose auch durch das verschiedene optische Verhalten der Phenylosazone unterschieden werden: l-Arabinosephenylosazon läßt in 4%iger alkoholischer Lösung im 1-dm-Rohr keine Drehung erkennen, während l-Xylosephenylosazon unter denselben Bedingungen 1,3° nach links dreht (E. FISCHER, *B.* **23**, 385 Anm. 2); die Lösung von 0,2 g l-Arabinosephenylosazon in 4 ccm Pyridin und 6 ccm käuflichem absolutem Alkohol dreht im 1-dm-Rohr bei Natriumlicht 1° 10′ nach rechts, während die analoge Lösung von l-Xylosephenylosazon 0° 15′ nach links dreht (NEUBERG, *B.* **32**, 3386).

Quantitative Bestimmung. Über Bestimmung durch FEHLINGsche Lösung vgl.: STONE, *B.* 23, 3795; WEISER, ZAITSCHEK, *C.* 1903 I, 254; *L. V. St.* 58, 221; KJELDAHL, *Fr.* 35, 344; HERZOG, HÖRTH, *H.* 60, 152. Über Bestimmung durch Kupfer-Kaliumcarbonatlösung vgl. OST, *Fr.* 29, 654. — Bestimmung als „Furfurol-Phloroglucid" (vgl. COUNCLER, *Ch. Z.* 18, 967; 19, 1233; 21, 2; WELBEL, ZEISEL, *M.* 16, 283; KRÜGER, TOLLENS, *Z. Ang.* 9, 40, 194; KRÖBER, *C.* 1901 I, 477; *H.* 36 Beilage; KRÖBER, RIMBACH, TOLLENS, *Z. Ang.* 15, 477, 508; GRUND, *H.* 35, 113; T., *H.* 36, 239; *B.* 36, 261; GOODWIN, TOLLENS, *B.* 37, 318): Man erhitzt die abgewogene Substanz in einer Kochflasche mit 100 ccm Salzsäure (D: 1,06), wodurch aus l-Arabinose Furfurol gebildet wird, destilliert, bis 30 ccm der Furfurol enthaltenden Flüssigkeit übergegangen sind, stellt in der Kochflasche das ursprüngliche Flüssigkeitsvolum durch Einfließenlassen von 30 ccm Salzsäure (D: 1,06) wieder her, destilliert wieder 30 ccm ab und wiederholt dies so lange (etwa 9—12mal), bis in den Destillaten nicht mehr die rote Reaktion des Furfurols mit Anilinacetatpapier (s. oben bei Nachweis) auftritt. Die vereinigten Destillate versetzt man mit etwa so viel in etwas Salzsäure (D: 1,06) gelöstem Phloroglucin (puriss. Merck), wie man Arabinose vermutet, und füllt mit Salzsäure (D: 1,06) zu 400 ccm auf. Man läßt bis zum nächsten Morgen den gebildeten Niederschlag von „Furfurol-Phloroglucid" absitzen, prüft mit Anilinacetatpapier, ob alles Furfurol gefällt ist, sammelt das „Furfurol-Phloroglucid" in einem mit Asbest gefüllten Goochtiegel, trocknet es bei ca. 97° und wägt. Die Menge des aus l-Arabinose gebildeten Furfurols (bezw. „Furfurol-Phloroglucids") steht wegen gleichzeitiger Huminbildung in keinem einfachen Verhältnis zur l-Arabinose und wechselt mit der Versuchsanordnung, weshalb bestimmte Bedingungen eingehalten werden müssen, damit eindeutige Resultate erzielt werden. Näheres darüber s. bei TOLLENS in ABDERHALDENS Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II [Berlin und Wien 1910], S. 130 ff., Tabelle zur Berechnung ebenda, S. 154—158. 0,030 g Phloroglucid entsprechen z. B. bei obiger Arbeitsweise einer Menge von 0,0391 g Arabinose, 0,100 g Phloroglucid 0,1161 g Arabinose, 0,200 g Phloroglucid 0,2255 g Arabinose, 0,300 g Phloroglucid 0,3335 g Arabinose. Ist der zu untersuchenden Substanz Glykuronsäure beigemengt, so entsteht aus ihr ebenfalls Furfurol; aus der aus Glykuronsäure gleichzeitig entwickelten Menge Kohlensäure kann in einem besonderen Versuche die vorhandene Menge Glykuronsäure bestimmt werden, und eine ihr entsprechende Menge „Furfurol-Phloroglucid" ist dann von dem gesamten „Furfurol-Phloroglucid" in Abrechnung zu bringen (LEFÈVRE, TOLLENS, *B.* 40, 4519; *C.* 1908 I, 119). Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Methylpentose enthält der mit Phloroglucin entstehende Niederschlag noch „Methylfurfurol-Phloroglucid"; dasselbe kann mit Alkohol extrahiert werden (ELLETT, TOLLENS, *B.* 38, 492; *C.* 1905 I, 834; W. MAYER, TOLLENS, *B.* 40, 2442; *C.* 1907 II, 302, 745; vgl. FROMHERZ, *H.* 50, 247). Über die Verwendung von Pyrogallol als Furfurolfällungsmittel bei der quantitativen Bestimmung vgl. HOTTER, *Ch. Z.* 17, 1743; über die Verwendung von Barbitursäure vgl. JÄGER, UNGER, *B.* 36, 1222. Das durch Salzsäurezersetzung bei gleichzeitiger Wasserdampfdestillation quantitativ erhältliche Furfurol kann auch titrimetrisch (in einem aliquoten neutralisierten Teil des Destillats) durch Natriumdisulfit und Jod bestimmt werden (JOLLES, *B.* 39, 96; *M.* 27, 81; *Fr.* 45, 196; 46, 766). Über Anwendung dieser Methode bei gleichzeitiger Anwesenheit von Methylpentose, von der l-Arabinose durch Fällung mit Barytwasser und viel Alkohol bei 0° abgetrennt werden kann (vgl. BEY, *C.* 1900 I, 804), s. JOLLES, *A.* 351, 40. — Bestimmung von l-Arabinose neben anderen Pentosen (speziell l-Xylose), Pentosanen usw.: Man benutzt hierzu die Schwerlöslichkeit gewisser l-Arabinosehydrazone (s. auch oben bei Nachweis). Am besten erhitzt man die zu untersuchende Probe eine halbe Stunde mit Diphenylhydrazin in wäßr.-alkoholischer Lösung und wägt das ausfallende l-Arabinosediphenylhydrazon (NEUBERG, WOHLGEMUTH, *B.* 34, 1747; *H.* 35, 37).

Salzartige Verbindungen, Umwandlungsprodukte, funktionelle Derivate der l-Arabinose.

Über Verbindungen von l-Arabinose mit alkalischen Erden vgl. BEY, *C.* 1900 I, 803.
Arabinon, $C_{10}H_{18}O_9$ s. unter Arabin Syst. No. 4769.
l-Arabinoson $C_5H_8O_5$ = HO·CH_2·[CH(OH)]$_2$·CO·CHO s. Syst. No. 140.

l-Arabinosetetranitrat $C_5H_6O_{13}N_4$ = $C_5H_6O_5(NO_2)_4$. *B.* Beim Eintropfen von konz. Schwefelsäure in die Lösung der l-Arabinose in konz. Salpetersäure bei 0° (WILL, LENZE, *B.* 31, 72). — Farblose, monokline (TENNE) Krystalle. F: 85°. Zersetzt sich bei 120°. Bei längerem Erwärmen auf 50° wenig beständig. In Alkoholen ziemlich leicht löslich. Die Drehung der Lösungen verringert sich bei längerem Aufbewahren derselben. $[\alpha]_D^{15}$ (in 4,4%iger alkoholischer Lösung): —101,3°, nach 20 Stunden: —90°. Reduziert FEHLINGsche Lösung beim Erwärmen.

Trimethyl-l-arabinose $C_8H_{16}O_5$ = CH_3·O·CH_2·CH(OH)·CH(O·CH_3)·CH(O·CH_3)·CHO. *B.* Aus Trimethyl-α-methyl-l-arabinosid (s. S. 864) mit 8%iger Chlorwasserstoffsäure bei 70°

bis 100° (PURDIE, ROSE, *Soc.* 89, 1208). — Sirup. Kp_{19}: 148—152°. Sehr leicht löslich in Wasser und allen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. Zeigt Mutarotation; $[\alpha]_D^{20}$ in Wasser (c = 7,978); +122,33° Anfangsdrehung, +127,22° Enddrehung; $[\alpha]_D^{20}$ in Methylalkohol (c = 7,528): +98,69° Anfangsdrehung, +102,68° Enddrehung. — Liefert bei der Methylierung Gemische der beiden diastereoisomeren Trimethyl-methyl-l-arabinoside, und zwar mit Methylalkohol und HCl ein solches, in dem die α-Form (s. u.) vorherrscht, und mit Ag_2O und CH_3I ein vorzugsweise die β-Form enthaltendes.

α-Methyl-l-arabinosid $C_6H_{12}O_5$ = HO·CH_2·CH·CH(OH)·CH(OH)·CH·O·CH_3 (CH und CH über O verbunden). (Diastereoisomer mit β-Methyl-l-arabinosid, s. u.) — *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. l-Arabinose mit 4 Tln. Methylalkohol (mit 0,25% HCl) (E. FISCHER, *B.* 26, 2407; 28, 1156). — Nadeln oder Blättchen (aus absolutem Alkohol). F: 169—171°. Destilliert in kleinen Mengen unzersetzt. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in kaltem absolutem Alkohol, fast unlöslich in Äther (E. F.). $[\alpha]_D^{20}$ in Wasser: +245,7° (c = 10,01) (PURDIE, ROSE, *Soc.* 89, 1207). — Reduziert nicht FEHLINGsche Lösung (E. F.). Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin (E. F.). Gibt bei der Methylierung mit Methyljodid und Silberoxyd Trimethyl-α-methyl-l-arabinosid (P., R.).

β-Methyl-l-arabinosid $C_6H_{12}O_5$ = HO·CH_2·CH·CH(OH)·CH(OH)·CH·O·CH_3 (CH und CH über O verbunden). (Diastereoisomer mit α-Methyl-l-arabinosid.) — *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des α-Methyl-l-arabinosids (s. o.) und wird aus den Mutterlaugen desselben durch Äther gefällt (PURDIE, ROSE, *Soc.* 89, 1207). — Prismen (aus Essigester). F: 115—117°. $[\alpha]_D^{20}$ in Wasser: +73,24° (c = 8,1575).

Trimethyl-α-methyl-l-arabinosid $C_9H_{18}O_5$ = CH_3·O·CH_2·CH·CH(O·CH_3)·CH(O·CH_3)·CH·O·CH_3 (CH und CH über O verbunden). *B.* Aus α-Methyl-l-arabinosid (s. o.) durch dreimalige Methylierung mit 6 Mol.-Gew. Silberoxyd und 12 Mol.-Gew. Methyljodid (PURDIE, ROSE, *Soc.* 89, 1207). — Krystalle (aus Petroläther). F: 43—45°. Kp_{14}: 124° bis 124,5°. $[\alpha]_D^{20}$ in Wasser: +250,78° (p = 9,897), in Methylalkohol: +223,06° (p = 12,134). — Liefert bei der Hydrolyse durch Salzsäure Trimethyl-l-arabinose.

Äthyl-l-arabinosid $C_7H_{14}O_5$ = HO·CH_2·CH·CH(OH)·CH(OH)·CH·O·C_2H_5 (CH und CH über O verbunden). *B.* Analog α-Methyl-l-arabinosid, s. o. (E. FISCHER, *B.* 26, 2408). — Nadeln oder Blättchen (aus absolutem Alkohol + Äther). F: 132—135°. Leicht löslich in Wasser und heißem absolutem Alkohol, unlöslich in Äther.

Dimethylen-l-arabinose $C_7H_{10}O_5$ s. Syst. No. 3030.

α- und β-Arabinochloralose $C_7H_9O_5Cl_3$ s. Syst. No. 2734.

Diisopropyliden-l-arabinose, l-Arabinosediaceton $C_{11}H_{18}O_5$ s. Syst. No. 3030.

Dibenzal-l-arabinose $C_{19}H_{18}O_5$ s. Syst. No. 3030.

l-Arabinoseschweflige Säure $C_5H_{12}O_8S$ = HO·CH_2·[CH(OH)]$_3$·CH(OH)·O·SO_2H. — Natriumsalz. $NaC_5H_{11}O_8S$. *Darst.* 20 g l-Arabinose und 7,06 g wasserfreies Na_2CO_3, in 40 ccm Wasser gelöst, werden 12 Tage mit SO_2 behandelt; aus der Lösung wird die Verbindung ausgefällt (KERP, BAUR, *C.* 1907, II, 970).

l-Arabinosimin $C_5H_{11}O_4N$ = HO·CH_2·CH(OH)·CH(OH)·CH(OH)·CH:NH bezw. HO·CH_2·CH·CH(OH)·CH(OH)·CH·NH_2 (CH und CH über O verbunden) bezw. HO·CH_2·CH·CH(OH)·CH(OH)·CH·OH (CH und CH über NH verbunden). *B.* Man läßt l-Arabinose längere Zeit in methylalkoholischem Ammoniak stehen und fällt die Lösung mit Äther (LOBRY DE BRUYN, VAN LEENT, *R.* 14, 145; *B.* 28, 3083; vgl.: E. FISCHER, LEUCHS, *B.* 35, 3790; IRVINE, *Bio. Z.* 22, 363). — Krystalle. F: 124° (unter Bräunung). $[\alpha]_D^{20}$ in Wasser: +83° (1 g in 10 ccm wäßr. Lösung). — Wird von verd. Schwefelsäure in l-Arabinose und Ammoniak gespalten (Lo. DE B., v. LE.).

l-Arabinoseoxim $C_5H_{11}O_5N$ = HO·CH_2·[CH(OH)]$_3$·CH:N·OH. *B.* Aus l-Arabinose und überschüssigem alkoholischem Hydroxylamin (WOHL, *B.* 26, 743; 32, 3667). — Krystalle. F: 132—133° (W.), 138—139° (RUFF, *B.* 31, 1577). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol (W.). Zeigt Mutarotation. Endwert $[\alpha]_D^{20}$: +13,31° (in 8%iger wäßr. Lösung) (R.). — Natriumamalgam reduziert zu Arabinamin HO·CH_2·[CH(OH)]$_3$·CH_2·NH_2 (Syst. No. 356) (ROUX, *C. r.* 136, 1079; *A. ch.* [8] 1, 160). Liefert mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat Tetraacetyl-l-arabonsäurenitril (W.).

l-Arabinosealdazin $C_{10}H_{20}O_8N_2$ = [HO·CH_2·[CH(OH)]$_3$·CH:N—]$_2$. *B.* Durch Erwärmen von l-Arabinose mit 2 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat in Methylalkohol (DAVIDIS, *B.* 29, 2309). — Sehr ähnlich dem d-Glykosealdazin (S. 903).

l-Arabinose-diäthylmercaptal $C_9H_{20}O_4S_2$ = $HO \cdot CH_2 \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH(S \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Schütteln von l-Arabinose in rauchender Salzsäure mit $C_2H_5 \cdot SH$ (E. FISCHER, *B.* 27, 677). — Nadeln (aus Wasser). F: 124—126°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

l-Arabinose-diisoamylmercaptal $C_{15}H_{32}O_4S_2$ = $HO \cdot CH_2 \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH(S \cdot C_5H_{11})_2$. F: 132—134°. α_D (in 2%iger alkoh. Lösung; l = 100 mm): +0°55′ (NEUBERG, *B.* 33, 2253; vgl. E. FISCHER, *B.* 27, 679).

l-Arabinose-äthylenmercaptal $C_7H_{14}O_4S_2$ und **l-Arabinose-trimethylenmercaptal** $C_8H_{16}O_4S_2$ s. Syst. No. 2735.

γ) ***dl-Arabinose, racem. Arabinose*** (Formel I + Formel II S. 859). *V.* Im Harn bei Pentosurie (NEUBERG, *B.* 33, 2243; vgl. SALKOWSKI, JASTROWITZ, *C.* 1892 I, 951; S., *C.* 1892 II, 483). — *B.* Aus gleichen Teilen d- und l-Arabinose (in Wasser oder Alkohol) (WOHL, *B.* 26, 742; RUFF, *B.* 32, 554). Isolierung über das Diphenylhydrazon: NEUBERG, *B.* 33, 2247. — Rhombische (TRAUBE, *B.* 26, 743) Nadeln (W.) von süßem Geschmack (R.). Schmilzt, über P_2O_5 getrocknet, bei 163,5—164,5° (korr.) (R.). Löslich in: 7,37 Tln. Wasser von 0°, 5,892 Tln. Wasser von 10°, 786 Tln. 90%igem Alkohol von 9° (R.). Kryoskopisches und ebullioskopisches Verhalten: RUFF. — Läßt sich mit Hilfe von l-Menthylhydrazin (NEUBERG, *B.* 36, 1194), sowie von asymm. d-Amylphenylhydrazin (NEUBERG, FEDERER, *B.* 38, 872) in seine optischen Komponenten zerlegen. — Wird von Hefe nicht vergoren (N., *B.* 33, 2249). Bei Einführung von racem. Arabinose in den Tierkörper erscheint im Harn ein Gemisch von racem. Arabinose und d-Arabinose, weil von der leichter angreifbaren l-Komponente ein größerer Teil als von der d-Komponente im Organismus anderweit verwertet wird (NEUBERG, WOHLGEMUTH, *B.* 34, 1745; *H.* 35, 41).

dl-Arabinose-diisoamylmercaptal $C_{15}H_{32}O_4S_2$ = $HO \cdot CH_2 \cdot [CH \cdot (OH)]_3 \cdot CH(S \cdot C_5H_{11})_2$. *B.* Aus 1 g dl-Arabinose, 2,5 g Isoamylmercaptan und 1,5 ccm rauchender Salzsäure (NEUBERG, *B.* 33, 2251). — Verfilzte Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 125—130°. Ziemlich löslich in heißem Wasser und Alkoholen, Chloroform, Benzol, schwer löslich in Äther, Ligroin.

c) ***Xylosen*** $C_5H_{10}O_5$ =

```
               OH H  OH                               H  OH H
I. HO·CH₂·C——C——C·CHO   und   II. HO·CH₂·C——C——C·CHO.
               H  OH H                                OH H  OH
```

α) ***d-Xylose, linksdrehende Xylose*** (Konfiguration entsprechend Formel I). *B.* Durch Abbau der d-Gulonsäure mittels Wasserstoffsuperoxyds in Gegenwart von Ferriacetat (E. FISCHER, RUFF, *B.* 33, 2145). — Prismen. Sintert bei 141,5° (korr.), schmilzt bei 143° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$ (Endwert): —18,6° (in Wasser; p = 9,9371).

β) ***l-Xylose, rechtsdrehende Xylose, natürliche Xylose, Holzzucker*** (Konfiguration entsprechend Formel II). Die Benennung der natürlichen Xylose als l-Xylose stützt sich auf ihre zuerst festgestellten Beziehungen zur l-Gulose; auf Grund der später bewerkstelligten Übergänge zwischen natürlicher Xylose und d-Glykuronsäure sowie d-Lyxose (bezw. d-Galaktose) könnte man sie auch als d-Xylose bezeichnen. Vgl. dazu: KÜSTER, *H.* 37, 221; SALKOWSKI, NEUBERG, *H.* 37, 464; WOHL in E. O. v. LIPPMANN, Die Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl. [Braunschweig 1904], S. 366, 1714; ROSANOFF, *Am. Soc.* 28, 114; E. FISCHER, *B.* 40, 104.

V. und *B.* Findet sich in Form von komplexen Polysacchariden — Pentosanen (Holzgummi, Xylan), — die durch Hydrolyse mit Säuren l-Xylose liefern, weit verbreitet im Pflanzenreich, besonders im Holz (z. B. Buchenholz, Kirschenholz, wenig auch im Tannenholz) (KOCH, *B.* 20 Ref., 145; WHEELER, TOLLENS, *A.* 254, 304, 323; ALLEN, TOLLENS, *A.* 260, 296), sowie im Stroh (Weizen- und Haferstroh) (ALLEN, TOLLENS, *A.* 260, 290; HÉBERT, *C. r.* 110, 970; BERTRAND, *C. r.* 114, 1492). Ausführliche Angaben über die Verbreitung von l-Xylose liefernden Stoffen im Pflanzenreiche s. in E. O. v. LIPPMANN, Die Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl. [Braunschweig 1904], S. 116 ff., 1874, 1877. Nachzutragen sind die folgenden Angaben über das Vorkommen l-Xylose liefernder Stoffe: Im Fichtenholz (KLASON, FAGERLIND, *C.* 1908 II, 1303); in Binsen (Scirpus lacustris) (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *C.* 1906 I, 119); in Buchweizenschalen (Polygonum fagopyrum) (v. E., B.); im Leinsamenschleim (HILGER, *B.* 36, 3198); in Baumwollsamenhülsen (CROSS, D. R. P. 166826; *C.* 1906 I, 628); in der Samenhaut von Sterculia foetida (v. E., B.); im Gummi von Cochlo-

spermum Gossypium (Robinson, *Soc.* 89, 1505); in verschiedenen Samen- und Fruchtschalen (E. Schulze, Godet, *H.* 61, 350). Eine enzymatische Bildung von l-Xylose aus Xylan durch ein diastatisches Ferment (Xylanase), welches in dem Verdauungssaft vieler Schnecken und gewisser Insekten vorhanden ist, beobachtete Seillière, *C. r.* 141, 1048. — In der frischen Enzianwurzel findet sich das Glykosid Gentiin, das mit 4%iger Schwefelsäure im geschlossenen Rohr bei 100° l-Xylose, d-Glykose und Gentienin liefert (Tanret, *C. r.* 141, 263; *Bl.* [3] 33, 1074). — Angaben über animalisches Vorkommen von l-Xylose liefernden Stoffen (in Pankreas, Leber) vgl.: Neuberg, *B.* 35, 1467; 42, 2808; Wohlgemuth, *H.* 37, 477; Rewald, *B.* 42, 3134; s. auch Bang, Raaschou, *B. Ph. P.* 4, 181; Mancini, *C.* 1906 II, 892; Henze, *H.* 55, 433.

l-Xylose entsteht durch Abbau der l-Gulonsäure mittels Wasserstoffsuperoxyds in Gegenwart von Ferriacetat (E. Fischer, Ruff, *B.* 33, 2144). Bei der Fäulnis von d-Glykuronsäure (Salkowski, Neuberg, *H.* 36, 261).

Darst. Aus Buchenholzsägespänen bezw. Buchenholzgummi: Man behandelt 1 kg Buchenholzsägespäne 24 Stunden mit einigen Litern 2%igen Ammoniaks, preßt ab, wäscht mit Wasser aus, preßt wieder ab, wiederholt dies ein oder zweimal, rührt die gereinigten Späne mit 5%iger Natronlauge zum Brei an, preßt nach 24-stündigem Digerieren in gelinder Wärme die alkalische Flüssigkeit ab, wiederholt dies noch einmal, hebert die geklärte alkalische Lösung vom Bodensatz ab, fällt sie mit ihrem Volum starken Alkohols, rührt den gesammelten Niederschlag zur Entfernung des Natrons mit Alkohol und soviel Salzsäure oder Essigsäure an, daß die Reaktion sauer wird, preßt nach einiger Zeit wieder aus und digeriert darauf mit Alkohol, bis die Säure entfernt ist; das so erhaltene Xylan (Holzgummi) spaltet man durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure, analog wie bei der Darstellung von l-Arabinose (S. 860) angegeben (Wheeler, Tollens, *A.* 254, 306; Tollens in Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II [Berlin und Wien 1910], S. 66). Die Hydrolyse des Xylans wird vorteilhaft statt durch Schwefelsäure durch Salzsäure ausgeführt, und zwar erhitzt man z. B. 15,5 g Xylan mit 200 ccm Wasser und 10 ccm Salzsäure (D: 1,19) $2^1/_2$—3 Stunden auf dem Wasserbade, filtriert, erwärmt mit Bleicarbonat bis die Salzsäure gesättigt ist, filtriert, versetzt mit wenig Bleicarbonat, dampft ein, befreit die Lösung durch Behandlung mit Alkohol von noch fällbaren Stoffen, dann mit Schwefelwasserstoff von Blei und läßt bei Gegenwart von etwas Calciumcarbonat verdunsten, bis l-Xylose auskrystallisiert (Councler, *Ch. Z.* 16, 1719; Tollens in Abderhaldens Handbuch). — Aus Stroh: Man kann auch hier erst das Xylan, wie bei der Darstellung aus Buchenholzsägespänen beschrieben, durch Natronlauge ausziehen, mit Alkohol (Allen, Tollens, *A.* 260, 290; Hébert, *C. r.* 110, 970) oder mit Fehlingscher Lösung (Salkowski, *H.* 34, 162, 171) fällen und durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure spalten. Besser unterwirft man direkt Hafer- oder Weizenstrohhäcksel (ohne vorherige Isolierung des Xylans) der Hydrolyse (Bertrand, *Bl.* [3] 5, 554; Schulze, Tollens, *A.* 271, 41); man befreit z. B. Weizenstrohhäcksel durch Digerieren mit 2%igem Ammoniak und nachher mit Wasser von darin löslichen Stoffen, kocht die abgepreßte Masse 4 Stunden mit 2- oder 3%iger Schwefelsäure im Wasserbade, neutralisiert die abgepreßte Flüssigkeit mit Calciumcarbonat, dampft die vom Gips getrennte Lösung im Vakuum ein, behandelt den Sirup zur Entfernung von Gummi mehrfach mit Alkohol und läßt krystallisieren; Ausbeute 3—5% des Strohs an l-Xylose (Schulze, Tollens; Tollens in Abderhaldens Handbuch). Bei der Strohpapierfabrikation wird Stroh mit Ätzkalk unter Druck gekocht; die hierbei erhaltenen Laugen liefern beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure viel l-Xylose (Stone, Test, *Am.* 15, 195, 197). — Aus Aprikosenkernen: Man digeriert 300 g von ihren Mandeln befreite, fein pulverisierte Aprikosenkerne einige Stunden kalt mit 1 Liter 6%iger Schwefelsäure, wäscht mit Wasser aus und kocht den Rückstand lebhaft 6 Stunden mit $1^1/_2$ Litern 5%iger Schwefelsäure; die filtrierte heiße Lösung sättigt man mit Kreide, filtriert, säuert die Lösung mit Schwefelsäure schwach an, konzentriert, behandelt den Sirup mit siedendem Alkohol, trennt vom Ausgefällten und konzentriert, bis man einen Sirup erhält, der sich beim 2-tägigen Stehen in eine feste Masse von l-Xylose verwandelt, die man durch Behandlung mit Methylalkohol und durch Umkrystallisieren aus wäßr. Alkohol reinigt; Ausbeute 12—13% des Ausgangsmaterials an l-Xylose (Maquenne, *A. ch.* [7] 24, 401).

Nadeln (Wh., T., *A.* 254, 309) oder Prismen (Bertrand, *Bl.* [3] 7, 499). Schmeckt sehr süß. Schmilzt bei 143° (korr.) nach vorherigem Sintern bei 141° (korr.) (E. Fischer, Ruff, *B.* 33, 2144); schmilzt bei 144—145° (Wh., T.), bei 153—154° (Hébert, *C. r.* 110, 970); vgl. dazu auch Bertrand, *Bl.* [3] 7, 500. D°: 1,535 (Pionchon, *C. r.* 124, 1523). 100 Tle. Wasser lösen bei 20,3° 117,05 Tle. (B., *Bl.* [3] 7, 499). — l-Xylose ist rechtsdrehend und zeigt starke Mutarotation. Für die wäßr. Lösung (2,0472 g l-Xylose in 20 ccm Lösung) fanden Wheeler, Tollens (*A.* 254, 311) die Anfangsdrehung (5 Minuten nach der Auflösung) $[\alpha]_D$: +85,86°. Über die Anfangsdrehung vgl. auch: Parcus, Tollens, *A.* 257, 175; Stone, Test, *Am.* 15, 197; Tanret, *Bl.* [3] 15, 202. Die Drehung sinkt beim Stehen allmählich (über den zeitlichen Verlauf der Drehungsabnahme vgl.: P., To., St., Ta.; Osaka,

Ph. Ch. **35**, 661) zu einem konstanten Endwert $[\alpha]_D$: $+18,59^0$ (2,0472 g l-Xylose in 20 ccm wäßr. Lösung) (WH., To.), $+19,22^0$ (2,21395 g l-Xylose in 20 ccm wäßriger Lösung) (P., To.), $+19^0 4'$ (2,532 g l-Xylose in 23,393 g Wasser) (BERTRAND, *Bl.* [3] 7, 500). Bei stärker konzentrierten Lösungen zeigt sich eine Zunahme der spezifischen Drehung, und zwar ist $[\alpha]_D$ (Endwert) für Lösungen, die bis zu 34% l-Xylose enthalten, $18.095+0,06986\cdot p$ und für Lösungen mit mehr als 34% Xylose: $23,089-0,1827\cdot p+0.00312\cdot p^2$ (SCHULZE, TOLLENS, *A.* **271**, 44). Erhöhung der Temperatur über 20° bewirkt geringe Erhöhung der spezifischen Drehung (SCH., To.). Bei Anwendung von 0,1%igem Ammoniak (statt Wasser) als Lösungsmittel stellt sich der Endwert sofort ein (SCHULZE, TOLLENS, *A.* **271**, 51). Über Drehung in alkoholischer Lösung vgl. TANRET, *Bl.* [3] **15**, 202. — Molekulare Verbrennungswärme: 560,7 Cal. (BERTHELOT, MATIGNON, *C. r.* **111**, 13; *Bl.* [3] 4, 249; *A. ch.* [6] **21**, 412), 561,9 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **45**, 305). — Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 314.

l-Xylose wird von Bromwasser zu l-Xylonsäure $C_5H_{10}O_6$ oxydiert (ALLEN, TOLLENS, *A.* **260**, 307). Bei der Oxydation durch Salpetersäure entsteht Xylotrioxyglutarsäure $C_5H_8O_7$ (E. FISCHER, *B.* **24**, 1842). — Natriumamalgam reduziert zu Xylit (BERTRAND, *Bl.* [3] **5**, 555; E. FISCHER, STAHEL, *B.* **24**, 538; E. F., *B.* **27**, 2487). — Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Furfurol (WHEELER, TOLLENS, *A.* **254**, 312). Läßt man konz. Schwefelsäure zu in konz. Salpetersäure gelöster l-Xylose bei 0° tropfen, so bildet sich ein wohl großenteils aus Tetranitrat bestehendes Öl, dem ein krystallinisches Produkt (Nadeln vom Schmelzpunkt 141°) beigemengt ist; trägt man l-Xylose jedoch in Salpeterschwefelsäure ein, so wird l-Xyloseanhydriddinitrat (Krystalle aus Alkohol. F: 75° bis 80°) erhalten (WILL, LENZE, *B.* **31**, 73). — Beim Erwärmen von l-Xylose mit Kalilauge entsteht dl-Milchsäure (KATSUYAMA, *B.* **35**, 671). Bei 4-tägigem Stehen mit methylalkoh. Ammoniak entsteht l-Xylosimin $C_5H_{11}O_4N$ (s. S. 868) (LOBRY DE BRUYN, VAN LEENT, *R.* **14**, 144; *B.* **28**, 3083; vgl. E. FISCHER, LEUCHS, *B.* **35**, 3790; IRVINE, *Bio. Z.* **22**, 363). Mit Zinkhydroxydammoniak wird Methylimidazol gebildet (WINDAUS, *B.* **40**, 800). — Erhitzen mit HCl enthaltendem Methylalkohol führt zu zwei diastereoisomeren (α- und β-) Methyl-l-xylosiden (s. S. 868) (E. FISCHER, *B.* **28**, 1157). Beim Zusammenschmelzen mit Polyoxymethylen und Behandeln der Schmelze mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure entsteht Dimethylen-xylose $C_7H_{10}O_5$ (Syst. No. 3030) (LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* **22**, 161). Xylose reagiert mit Chloral beim Erhitzen in Gegenwart von Salzsäure unter Bildung von Xylochloralose $C_7H_9O_5Cl_3$ (Syst. No. 2734) (HANRIOT, *C. r.* **120**, 154; *A. ch.* [8] **18**, 491). Mit Benzaldehyd in Gegenwart von P_2O_5 entsteht Dibenzal-l-xylose $C_{19}H_{18}O_5$ (Syst. No. 3030) (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *R.* **25**, 155). Durch Anlagerung von Blausäure und nachfolgende Verseifung wird aus l-Xylose ein Gemisch von l-Gulonsäure (E. FISCHER, STAHEL, *B.* **23**, 2628; **24**, 529) und l-Idonsäure (E. FISCHER, FAY, *B.* **28**, 1975) gebildet. Bindung von CO_2 in Gegenwart von $Ca(OH)_2$: SIEGFRIED, HOWWJANZ, *H.* **59**, 388.

l-Xylose wird durch das Sorbosebacterium zu l-Xylonsäure oxydiert (BERTRAND, *C. r.* **127**, 124; *Bl.* [3] **19**, 1001; *A. ch.* [8] 3, 271). Gärt nicht mit Hefe (KOCH, *B.* **20** Ref., 145; STONE, *B.* **23**, 3796; BERTRAND, *Bl.* [3] 7, 500; LINDNER, *C.* **1901** I, 56). Der Pneumokokkus FRIEDLÄNDER erzeugt Alkohol, Essigsäure und Bernsteinsäure (GRIMBERT, *Bl.* [3] **15**, 340). Bei der Fäulniszersetzung werden flüchtige Fette, Säuren und Bernsteinsäure gebildet (E. SALKOWSKI, *H.* **30**, 478). — Verhalten von l-Xylose im Tierkörper: BRASCH, *Z. B.* **50**, 153.

Nachweis. l-Xylose läßt sich durch dieselben allgemeinen Farben- und Spektralreaktionen der Pentosen (mit Phloroglucin, Orcin, Naphthoresorcin) nachweisen wie l-Arabinose; auch die Prüfung auf l-Xylose durch Nachweis des beim Erhitzen mit Säuren überdestillierenden Furfurols gestaltet sich wie bei l-Arabinose. Näheres s. dort S. 862. Speziell zum Nachweis von l-Xylose dient das charakteristische, in Alkohol schwer lösliche Cadmiumdoppelsalz der l-Xylonsäure $Cd(C_5H_9O_6)_2+CdBr_2+2H_2O$, welches aus l-Xylose durch Bromwasser in Gegenwart von Cadmiumcarbonat erhalten wird (BERTRAND, *Bl.* [3] **5**, 556; 7, 501). Man mischt 0,2 g l-Xylose (oder bei unreinen Proben die doppelte Menge), 1 ccm Wasser, 0,25 g (oder 7—8 Tropfen) Brom und 0,5 g Cadmiumcarbonat unter ganz gelindem Erwärmen im Probierglas, verdampft nach 8—12-stündigem Stehen in einem Schälchen fast zur Trockne, löst in 4—5 ccm Wasser, filtriert, läßt wieder fast eintrocknen und versetzt mit 1 ccm Alkohol; bei Anwesenheit von l-Xylose setzen sich (je nach der Reinheit der Probe schneller oder langsamer) unter dem Mikroskop nadelige oder wetzsteinförmige Krystalle ab (WIDTSOE, TOLLENS, *B.* **33**, 136 Anm.; T. in ABDERHALDENS Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II [Berlin und Wien 1910], S. 101). Nachweis durch Oxydation von l-Xylose mit Brom zur l-Xylonsäure und Abscheidung der letzteren als Brucinsalz: NEUBERG, *B.* **35**, 1470, 1473. — Über die Unterscheidung von l-Xylose und l-Arabinose durch die verschiedene optische Drehung der Phenylosazone s. bei l-Arabinose.

Quantitative Bestimmung. Über Bestimmung durch FEHLINGsche Lösung vgl.: STONE, *B.* **23**, 3796; WEISER, ZAITSCHEK, *C.* **1903** I, 254; *L. V. St.* **58**, 221; KJELDAHL, *Fr.* **35**, 344; HERZOG, HÖRTH, *H.* **60**, 152. — Die auf die Bestimmung des durch Salzsäure-

destillation gebildeten Furfurols gegründeten Methoden werden ganz wie bei l-Arabinose ausgeführt. Näheres darüber s. dort S. 863. Es entsprechen z. B. 0.030 g Phloroglucid einer Menge von 0,0324 g Xylose, 0,100 g Phloroglucid 0,0964 g Xylose, 0,200 g Phloroglucid 0,1874 g Xylose, 0,300 g Phloroglucid 0,2784 g Xylose.

Trennung von l-Arabinose. Die Hydrazone der l-Xylose sind im allgemeinen leichter löslich als diejenigen der l-Arabinose, wodurch man die beiden Pentosen voneinander trennen bezw. nebeneinander bestimmen kann. Man löst die Probe, deren Gehalt an Zuckern durch Titration annähernd bestimmt ist, in der 8-fachen Menge 75%igen Alkohols, fügt die berechnete Menge Benzylphenylhydrazin hinzu, läßt ca. 12 Stunden stehen, saugt das ausgefallene l-Arabinose-Benzylphenylhydrazon ab und fällt l-Xylose-Benzylphenylhydrazon [F: 99° (korr.)] aus der Mutterlauge durch Wasserzusatz; man kann auch nach Verdunsten des Alkohols aus der Mutterlauge durch Spaltung mit Formaldehyd direkt l-Xylose erhalten (RUFF, OLLENDORFF, *B.* **32**, 3236; vgl. HAUERS, TOLLENS, *B.* **36**, 3311, 3313). In ähnlicher Weise läßt sich das im Gegensatz zu l-Arabinose-β-Naphthylhydrazon leicht lösliche l-Xylose-β-Naphthylhydrazon (F: 124°) verwenden (HILGER, ROTHENFUSZER, *B.* **35**, 4445).

Über Verbindungen von l-Xylose mit alkalischen Erden vgl. BEY, *C.* **1900** I, 803.

α-Methyl-l-xylosid $C_6H_{12}O_5 = HO\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH\cdot O\cdot CH_3$ (Ring-O zwischen CH und CH). *B.* Entsteht neben dem diastereoisomeren β-Derivat (s. u.) bei 40-stündigem Erhitzen der Lösung von 1 Tl. l-Xylose in 10 Tln. warmem Methylalkohol (mit 0,25% Salzsäure) auf 100°; die von HCl durch Ag_2CO_3 befreite Lösung wird zum Sirup verdunstet und dieser in der gleichen Menge Essigester gelöst, aus dem sich nach eintägigem Stehen das β-Derivat und dann bei längerem Stehen das α-Derivat ausscheidet (E. FISCHER, *B.* **28**, 1157). — Monokline Nadeln (REUTER, *C.* **1899** II, 178). F: 90—92°. Viel leichter löslich in heißem Essigester, Alkohol und Aceton als das β-Derivat. Für die wäßr. Lösung (p = 9,286) ist $[\alpha]_D^{20}$: +153,2°. — Wird weder von Emulsin noch von Hefeninfus gespalten.

β-Methyl-l-xylosid $C_6H_{12}O_5 = HO\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH\cdot O\cdot CH_3$ (Ring-O zwischen CH und CH). *B.* S. das diastereoisomere α-Derivat (E. FISCHER, *B.* **28**, 1157). — Fahnenartige Krystallaggregate (aus Essigester); dreieckige Krystalle (aus heißem Alkohol). F: 156—157°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol. Löslich in ca. 20 Tln. heißem Aceton und in ca. 100 Tln. heißem Essigester. Für die wäßr. Lösung (p = 9,1) ist $[\alpha]_D^{20}$: —65,85°. — Wird weder von Emulsin noch von Hefeninfus gespalten.

Dimethylen-xylose $C_7H_{10}O_5$ s. Syst. No. 3030.

Xylochloralose $C_7H_9O_5Cl_3$ s. Syst. No. 2734.

Dibenzal-l-xylose $C_{19}H_{18}O_5$ s. Syst. No. 3030.

l-Xylosimin $C_5H_{11}O_4N = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_3\cdot CH:NH$ (bezw. tautomere Formeln; vgl. S. 864 bei l-Arabinosimin). *B.* Bei 3—4-tägigem Stehen von l-Xylose mit methylalkoh. Ammoniak (LOBRY DE BRUYN, VAN LEENT, *R.* **14**, 144; *B.* **28**, 3083; vgl. E. FISCHER, LEUCHS, *B.* **35**, 3790; IRVINE, *Bio. Z.* **22**, 363). — Krystalle. F: 130° (Zers.). Für eine 10%ige Lösung ist $[\alpha]_D$: —18°3′ (L. DE B., v. L.).

l-Xyloseoxim $C_5H_{11}O_5N = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_3\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus fein gepulverter l-Xylose und konz. alkoh. Hydroxylaminlösung (MAQUENNE, *C. r.* **130**, 1402; *A. ch.* [7] **24**, 403). — Sirup. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol. — Geht beim Erhitzen mit der 5-fachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat in Tetraacetyl-l-xylonsäurenitril über.

γ) ***dl-Xylose*** (Formel I + Formel II S. 865). *B.* Aus gleichen Teilen der aktiven Komponenten in heißem Alkohol (E. FISCHER, RUFF, *B* **33**, 2145). — Prismen. F: 129° bis 131°.

Möglicherweise ist dl-Xylose auch in dem Produkt enthalten, welches entsteht, wenn man Xylit mit Brom und Sodalösung oxydiert; daraus wurde mittels Phenylhydrazins dasselbe dl-Xylosephenylosazon (F: 210—215°) isoliert, das auch von dl-Xylose geliefert wird (E. FISCHER, *B.* **27**, 2487; E. F., R.).

d) ***d-Lyxose, linksdrehende Lyxose*** $C_5H_{10}O_5 = HO\cdot CH_2\cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}}—\overset{OH}{\underset{H}{C}}—\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CHO$. *B.*

Durch Reduktion von d-Lyxonsäurelacton mit Natriumamalgam (E. FISCHER, BROMBERG, *B.* 29, 584). Durch Behandlung von Pentaacetyl-d-galaktonsäurenitril mit alkoh.-ammoniakalischer Silberoxydlösung wird d-Lyxosediacetamid $HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_3\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$ gewonnen, welches dann durch 2-stündiges Kochen mit 20 Tln. Normalschwefelsäure und 60 Tln. Wasser gespalten wird (WOHL, LIST, *B.* 30, 3105). Durch Oxydation von d-galaktonsaurem Calcium mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferriacetat; man reinigt über das Benzylphenylhydrazon (RUFF, OLLENDORFF, *B.* 33, 1799). — Monokline (SACHS, *B.* 33, 1800; *Z. Kr.* 34, 158) Krystalle (aus alkoh.-ätherischer Lösung). Schmilzt bei 101°, sintert bei 99° (R., O.). Sehr hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Wasser; löslich in 37,97 Tln. absolutem Alkohol von 17° (R., O.). Sehr süß (W., L.). Zeigt Mutarotation, und zwar nimmt die Drehung der wäßr. Lösung allmählich zu; $[\alpha]_D$ (für c = 8,025) nach 4 Minuten: —3°, nach 24 Stunden: —13,9° (R., O.). — Wird durch Bromwasser zu d-Lyxonsäure oxydiert (W., L.). Durch Reduktion mit Natriumamalgam entsteht d-Arabit (BERTRAND, *Bl.* [3] 15, 593; R., O.). Beim Destillieren mit Salzsäure wird Furfurol entwickelt (W., L.). Durch die Cyanhydrinreaktion entstehen d-Galaktonsäure und d-Talonsäure (E. FISCHER, RUFF, *B.* 33, 2146). Gibt dasselbe Phenylosazon wie l-Xylose (E. F., BR.; W., L.; R., O.). — Ist nicht vergärbar (R., O.). — Gibt die α-Naphtholreaktion, Phloroglucinreaktion und Orcinreaktion (NEUBERG, *H.* 31, 564). Reduktionsvermögen gegen FEHLINGsche Lösung: R., O.

Methyl-d-lyxosid $C_6H_{12}O_5 = HO\cdot CH_2\cdot \underline{CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH}\cdot O\cdot CH_3$ (CH und CH durch O verbunden). *B.* Aus d-Lyxose bei 2-stündigem Erhitzen mit HCl-haltigem Methylalkohol auf 100° (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *C.* 1908 I, 120). — Krystalle (aus Essigester). F: 80°. Rechtsdrehend.

2. ***Pentantetrol-(1.3.4.5)-one-(2), α.γ.δ.ε-Tetraoxy-β-oxo-pentane, normale Ketopentosen*** $C_5H_{10}O_5 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$. Wegen der Anwesenheit von zwei ungleichartigen asymmetrischen Kohlenstoffatomen wären hier theoretisch vier optisch aktive Isomere möglich, welche paarweise zusammengehören:

$$HO\cdot CH_2\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH \text{ und } HO\cdot CH_2\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH;$$

$$HO\cdot CH_2\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH \text{ und } HO\cdot CH_2\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH.$$

Das Gebiet ist aber experimentell noch zu wenig durchforscht, als daß eine systematische Anordnung und Nomenklatur durchgeführt werden könnte. Im folgenden wird daher jede Ketopentose für sich, ohne Berücksichtigung etwaiger Beziehungen zu ihrem Antipoden oder zur entsprechenden inaktiven Verbindung angeführt.

a) ***Ketopentose gewonnen aus Adonit durch Oxydation, sowie aus Formaldehyd durch Kondensation (mit Calciumcarbonat), dl-Riboketose, dl-Araboketose, dl-Arabinoketose*** $C_5H_{10}O_5 = HO\cdot CH_2\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH + HO\cdot CH_2\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Oxydation von Adonit mit Bleisuperoxyd und Salzsäure (NEUBERG, *B.* 35, 2629; vgl. E. FISCHER, *B.* 26, 637; 27, 2486, 2491). Bei der Kondensation von Formaldehyd in wäßr. Lösung durch Kochen mit Calciumcarbonat (H. und A. EULER, *B.* 39, 46). — Nicht rein isoliert. — Gibt bei der Oxydation mit Brom oder Salpetersäure Trioxybuttersäure (H. und A. E.). Liefert ein Methylphenylosazon (F: 175°, korr.) (N.; vgl. H. und A. E.; s. auch OFNER, *M.* 26, 1188). Läßt sich in dl-Arabinosephenylosazon (F: 166°) überführen (H. und A. E.).

b) ***Ketopentose gewonnen aus d-Arabit, d-Araboketose, d-Arabinoketose*** $C_5H_{10}O_5 = HO\cdot CH_2\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$ oder $HO\cdot CH_2\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Oxydation von d-Arabit mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferrosulfat (NEU-

BERG, *C.* 1902 I, 1077; *B.* 35, 962). — Reduziert FEHLINGsche Lösung. Liefert ein Methylphenylosazon (F: 172°).

c) ***Ketopentose gewonnen aus l-Arabit, l-Araboketose, l-Arabinoketose.***

$$\textit{l-Arabinulose}\ C_5H_{10}O_5 = HO\cdot CH_2\cdot \overset{OH}{\underset{H}{C}} - \overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH.$$

B. Durch Einw. des Sorbosebacteriums auf l-Arabit (BERTRAND, *C. r.* 126, 763; *Bl.* [3] 19, 347; *A. ch.* [8] 3, 209). — Nicht näher untersucht.

d) ***Ketopentose gewonnen aus Xylit, dl-Xyloketose*** $C_5H_{10}O_5$ =

$$HO\cdot CH_2\cdot \overset{OH}{\underset{H}{C}} - \overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH + HO\cdot CH_2\cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}} - \overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH.$$

B. Durch Oxydation von Xylit mit Bleisuperoxyd und Salzsäure (NEUBERG, *B.* 35, 2628; vgl. E. FISCHER, *B.* 27. 2486). — Liefert ein Methylphenylosazon (F: 173°, korr.) (N.).

3. ***2-Methylol-butantriol-(1.2.3)-al-(4), Apiose*** $C_5H_{10}O_5 = (HO\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot CH(OH)\cdot CHO$. *B.* Durch Kochen der Petersilien-Glykoside Apiin oder Oxyapiinmethyläther (Syst. No. 4776) mit verd. Schwefelsäure (VONGERICHTEN, *A.* 318, 126; 321, 74; V., FR. MÜLLER, *B.* 39, 236). — Sirup. $[\alpha]_D$: +3,8° (in Wasser; c = 3,40) (V., FR. M.). — Liefert bei der Oxydation mit Brom Apionsäure (Tetraoxyisovaleriansäure) $(HO\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (V., *A.* 321, 78). Bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,2) entsteht die Säure $HO_2C\cdot C(CH_2\cdot OH)(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (V., FR. M.). Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure kein Furfurol, sondern nur Huminsubstanz und zeigt nicht die Farbenreaktionen der normalen Pentosen (V., *A.* 318, 130; 321, 78). Liefert ein charakteristisches p-Bromphenylosazon (F: 211—212°) (V.). — Ist durch Hefe nicht vergärbar (V., *A.* 321, 75). — Reduktionsvermögen gegenüber FEHLINGscher Lösung: V., FR. M., *B.* 39, 237.

4. ***Ketopentose*** $C_5H_{10}O_5$ ***unbekannter Konstitution.*** *B.* Durch Kondensation von Formaldehyd mit Kalkmilch bei gewöhnlicher Temperatur, neben anderen Produkten (Formose, Acrose) (NEUBERG, *B.* 35, 2632; vgl. E. FISCHER, *B.* 21, 990; N., *H.* 31, 570; H. und A. EULER, *B.* 39, 48). — Liefert ein Methylphenylosazon vom Schmelzpunkt 137° (korr.) (N.).

5. ***Cyclose*** $C_5H_{10}O_5$. *B.* Neben Cyclomiretin und d-Glykose, durch Erhitzen von Cyclamin (Syst. No. 4776) mit 10%iger Schwefelsäure auf 100° (PLZÁK, *B.* 36, 1763; vgl. RAYMAN, *C.* 1897 I, 230). — Sirup. In wäßr. Lösung rechtsdrehend. Liefert bei der Salzsäuredestillation Furfurol. Das Phenylosazon schmilzt bei 151°.

6. ***Tragantose*** $C_5H_{10}O_5$ (identisch mit l-Xylose?). *B.* Aus α- oder β-Tragantanxylanbassorinsäure (Syst. No. 4769) durch Einw. von H_2SO_4 (O'SULLIVAN, *Soc.* 79, 1182). — Linksdrehend.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_6H_{12}O_5$.

1. ***Hexantetrol-(2.3.4.5)-ale-(1), β.γ.δ.ε-Tetraoxy-α-oxo-hexane, normale Methyl-aldopentosen,*** gewöhnlich unter der Bezeichnung „***Methylpentosen***" schlechthin zusammengefaßt, $C_6H_{12}O_5 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CHO$.

a) ***Rhamnose, „Isodulcit"*** $C_6H_{12}O_5 = CH_3\cdot \overset{OH}{\underset{H}{C}} - \overset{OH}{\underset{H}{C}} - \overset{H}{\underset{OH}{C}} - \overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CHO$[1]. Zur Konfiguration vgl. E. FISCHER, MORRELL, *B.* 27, 384.

Vorkommen, Bildung und Darstellung.

V. Frei in den Blättern und Blüten von Rhus toxicodendron (Giftsumach) (ACREE, SYME, *Am.* 36, 309). — Glykosidartig gebunden in Glycyphyllin (RENNIE, *Soc.* 49, 863),

[1]) Die Konfiguration der Rhamnose ist nach dem für die 4. Auflage geltenden Literatur-Schlußtermin [1. I. 1910] durch Untersuchungen von E. FISCHER, ZACH (*B.* 45, 3762 [1912]) vollständig aufgeklärt worden.

Kämpferitrin (A. G. PERKIN, *Soc.* 91, 438), Quercitrin (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *A.* 127, 362), Baptisin (GOETER, *Ar.* 235, 309), Rutin (FÖRSTER, *B.* 15, 215; WALIASCHKO, *Ar.* 242, 243; BRAUNS, *Ar.* 242, 551; WUNDERLICH, *Ar.* 246, 234, 250, 257), Hesperidin (WILL, *B.* 20, 1187), Naringin (WILL, *B.* 18, 1316; VOTOČEK, VONDRÁČEK, *C.* 1903 I, 884), Xanthorhamnin (LIEBERMANN, HÖRMANN, *A.* 196, 323), Frangulin (THORPE, MILLER, *Soc.* 61, 6), Datiscetin (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *A.* 278, 351), Hederin (HOUDAS, *C. r.* 128, 1465), Ouabain (ARNAUD, *C. r.* 126, 1208), Strophantin (FEIST, *B.* 33, 2091), α-Turpethein (VOTOČEK, KASTNER, *C.* 1907 I, 978), Solanin (ZEISEL, WITTMANN, *B.* 36, 3556; WITTMANN, *M.* 26, 457). Findet sich auch im Endprodukt der Hydrolyse von grünen Pomeranzen (ELLETT, TOLLENS, *C.* 1905 I, 834). Über weiteres Vorkommen glykosidisch gebundener Rhamnose vgl. E. O. v. LIPPMANN, Die Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl. [Braunschweig 1904], S. 164—166 und S. 1879. Das Eiweiß der Eier von Hühnern, welche mit Gelbbeeren gefüttert werden, scheint Rhamnose gebunden zu enthalten (WEISS, *C.* 1898 II, 1210).

B. Bei der Hydrolyse der Rhamnose enthaltenden Glykoside (Rhamnoside) (s. oben unter Vorkommen) durch verd. Schwefelsäure oder gewisse Mikroorganismen oder Enzyme.

Darst. Man kocht Xanthorhamnin mit verd. Schwefelsäure, sättigt das Filtrat mit Bariumcarbonat und verdampft zum Sirup. Ein Teil der Rhamnose krystallisiert aus; man setzt zur Mutterlauge Alkohol hinzu, filtriert und verdunstet das Filtrat bis zur Krystallisation (LIEBERMANN, HÖRMANN, *A.* 196, 323; vgl. MAQUENNE, *A. ch.* [6] 22, 90). Wird auch aus „Resina Quercitri", einem Abfallprodukt bei Verarbeitung der Quercitronrinde, durch Hydrolyse mit Schwefelsäure dargestellt (RAYMANN, *Bl.* [2] 47, 668).

Modifikationen der Rhamnose.

Rhamnose besteht in zwei Modifikationen, welche als α-Rhamnose und β-Rhamnose [1]) bezeichnet werden (vgl. TANRET, *Bl.* [3] 33, 345). Über die Art der Verschiedenheit der beiden Modifikationen s. d-Glykose, S. 880.

α-Rhamnose wird immer erhalten, wenn sich Rhamnose aus wäßr. oder aus heiß gesättigter alkoholischer Lösung ausscheidet (TANRET, *Bl.* [3] 15, 350; PURDIE, YOUNG, *Soc.* 89, 1194). Sie ist die bei gewöhnlicher Temperatur beständige Form (P., Y.). — Krystallisiert aus wäßr. Lösung in holoedrischen, aus alkoholischer in hemiedrischen monoklinen Säulen (DUFET, *C.* 1905 I, 514) mit 1 Mol. H_2O (TANRET, *Bl.* [3] 15, 350). Verliert beim Erhitzen das Krystallwasser und geht dabei teilweise in die β-Modifikation über (LIEBERMANN, HÖRMANN, *A.* 196, 325; PURDIE, YOUNG, *Soc.* 89, 1194). Die wäßr. Lösung der α-Rhamnose ist anfangs schwach linksdrehend. $[\alpha]_D^{15}$: —7,14° nach $2^1/_2$ Minuten in 10—20°/₀iger wäßr. Lösung (TANRET, *Bl.* [3] 15, 202; JACOBI, *A.* 272, 176; PURDIE, YOUNG, *Soc.* 89, 1195; vgl. HUDSON, *Am. Soc.* 31, 77). Infolge partieller Umwandlung der α-Rhamnose in β-Rhamnose zeigt die wäßr. Lösung Mutarotation, es erfolgt eine Umkehrung in Rechtsdrehung, welche nach Erreichung eines Gleichgewichtszustandes zwischen der α- und β-Modifikation den konstanten Wert $[\alpha]_D^{15}$: +9,1° (in ca. 10°/₀iger Lösung) erreicht (TANRET; PURDIE, YOUNG). Nach JACOBI (*A.* 272, 176) ist der Endwert $[\alpha]_D^{20}$: +8,3° (in ca. 10°/₀iger Lösung); vgl. auch E. O. v. LIPPMANN, Die Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl. [Braunschweig 1904], S. 169.

β-Rhamnose. *B.* Man erhitzt längere Zeit die wasserhaltige α-Rhamnose auf dem Wasserbade und krystallisiert aus trocknem Aceton unter Zusatz von Alkohol um (E. FISCHER, *B.* 28, 1162; PURDIE, YOUNG, *Soc.* 89, 1195). — Nadeln. F (bei raschem Erhitzen): 122° bis 126° (E. FISCHER, *B.* 28, 1162; 29, 324; PURDIE, YOUNG, *Soc.* 89, 1195). Die wäßr. Lösung dreht anfangs stark nach rechts, $[\alpha]_D^{20}$: +31,5° (in 10°/₀iger wäßr. Lösung, 1 Minute nach der Auflösung) (E. FISCHER, *B.* 29 324; PURDIE, YOUNG, *Soc.* 89, 1195; vgl. auch TANRET, *Bl.* [3] 33, 337; HUDSON, *Am. Soc.* 31, 77). Nach kurzer Zeit sinkt die Drehung, und es stellt sich derselbe Endwert wie bei der α-Rhamnose ein (TANRET, *C. r.* 122, 87; E. FISCHER, *B.* 29, 325). β-Rhamnose zieht in feuchter Luft Wasser an und wandelt sich in Krystalle der α-Modifikation um (TANRET, *Bl.* [3] 15, 205). Molekulare Verbrennungswärme: 718,2 Cal. für konst. Vol., 718,5 Cal. für konst. Druck (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 45, 307). Geht beim Aufbewahren in geschlossenem Gefäß teilweise in die α-Modifikation über (PURDIE, YOUNG).

Die einen Gleichgewichtszustand zwischen α- und β-Rhamnose darstellende Rhamnose von konstantem Drehungswert (+8—9°, s. o.) wurde in der Literatur vor 1905 als eine besondere Modifikation angesehen und als β-Rhamnose bezeichnet; TANRET führte für sie die Bezeichnung ε-Rhamnose ein (TANRET, *Bl.* [3] 33, 345).

Physikalische Eigenschaften der Rhamnose.

Die in diesem Abschnitt zusammengestellten Eigenschaften sind, sofern sie für den festen Zustand der Rhamnose gelten, Eigenschaften der α-Rhamnose, — sofern sie für

[1]) In der Literatur vor 1905 wird β-Rhamnose als γ-Rhamnose bezeichnet.

wäßr. Rhamnose-Lösungen gelten, Eigenschaften des Gleichgewichts zwischen α- und β-Rhamnose (s. S. 871).

Rhamnose krystallisiert mit 1 Mol. Wasser (E. FISCHER, TAFEL, B. 20, 1091) aus wäßr. Lösung in holoedrischen, aus alkoholischer in hemiedrischen, großen, monoklinen Säulen (DUFET, C. 1905 I, 514). Verliert das Krystallwasser bei 100° und geht dabei teilweise in die β-Form über (LIEBERMANN, HÖRMANN, A. 196, 325; PURDIE, YOUNG, Soc. 89, 1194). Schmeckt stark süß (L., H., A. 196, 323). F: 93—94° (BEREND, B. 11, 1354; WILL, B. 18, 1317). Spez. Gew.: 1,4708 bei 20°/4° (RAYMAN, Bl. [2] 47, 670). 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 56,67, bei 19° 57,11, bei 21° 60,78, bei 26° 66,17, bei 30° 69,97, bei 40° 108,85 Tle. (LIEBERMANN, HÖRMANN, A. 196, 326), 100 Tle. Methylalkohol lösen 54 Tle. Rhamnose (RAYMAN, B. 21, 2049). Ist auch in absol. Alkohol löslich (RAYMAN, Bl. [2] 47, 670). — Die wäßr. Lösung der Rhamnose zeigt Mutarotation (vgl. dazu oben den Abschnitt „Modifikationen der Rhamnose"). Die wäßr. Lösung ist anfangs schwach linksdrehend; $[\alpha]_D^{15}$: —7,14° nach $2^1/_2$ Minuten, in 10—20%iger Lösung (TANRET, Bl. [3] 15, 202; vgl. auch JACOBI, A. 272, 176; SCHNELLE, TOLLENS, A. 271, 63). Beim Stehen erfolgt Umkehrung in Rechtsdrehung, welche den Endwert $[\alpha]_D^{15}$: +9,1° in ca. 10%iger Lösung (TANRET; PURDIE, YOUNG, Soc. 89, 1194), $[\alpha]_D^{20}$: +8,3° in ca. 10%iger Lösung (JACOBI, A. 272, 176) erreicht. Bei t° ist $[\alpha]_D$: 9,18—0,035 t (SCHNELLE, TOLLENS, A. 271, 64; vgl. auch OSAKA, Ph. Ch. 35, 664). Nach Zusatz von Ammoniak zu einer wäßr. Rhamnoselösung erhält man sofort den Endwert der Drehung (SCHULZE, TOLLENS, A. 271, 53). Zusatz von saurem Natrium- oder Ammoniummolybdat erhöht die Rechtsdrehung (GERNEZ, C. r. 119, 64). Über die Einw. von Uranylnitrat und Alkali und von alkalischer Kupferlösung auf das Drehungsvermögen vgl. GROSSMANN, C. 1905 II, 1624; 1907 I, 25. Für eine 10%ige Lösung in absolutem Alkohol ist nach 15 Minuten $[\alpha]_D^{20}$: —11,4°, nach 16 Stunden wird der Endwert: —9,0° erreicht (JACOBI, A. 272, 176; vgl. RAYMAN, B. 21, 2049). Über das Drehungsvermögen in anderen Lösungsmitteln vgl. RAYMAN, KRUIS, B. 21, 2049. Über das Drehungsvermögen in geschmolzenem Zustande vgl. DUFET, C. 1905 I, 555. — Ultraviolette Absorption der komplexen Kupfernatrium-Verbindung: BYK, Ph. Ch. 61, 54. — Rhamnose ist triboluminiscent (TRAUTZ, Ph. Ch. 53, 53). — Molekulare Verbrennungswärme: 711,5 Cal. für konst. Vol., 711,8 Cal. für konst. Druck (STOHMANN, LANGBEIN, J. pr. [2] 45, 308).

Chemisches und biochemisches Verhalten.

Rhamnose wird von Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferrosulfat zu Rhamnoson oxydiert (MORRELL, CROFTS, Soc. 77, 1220; MORRELL, BELLARS, Soc. 87, 280). Brom oxydiert zu Rhamnonsäure $C_6H_{12}O_6$ (WILL, PETERS, B. 21, 1813; SCHNELLE, TOLLENS, A. 271, 68; FISCHER, HERBORN, B. 29, 1962). Mit Salpetersäure entstehen l-Trioxyglutarsäure $C_5H_8O_7$, Oxalsäure, Kohlensäure und Ameisensäure (WILL, PETERS, B. 22, 1702). Bei der Oxydation mit Silberoxyd entsteht Essigsäure (HERZIG, M. 8, 227). — Wird von Natriumamalgam zu Rhamnit $C_6H_{14}O_5$ reduziert (E. FISCHER, PILOTY, B. 23, 3103; WEBER, TOLLENS, A. 299, 321). — Gibt mit Natronlauge Gelbfärbung, s. E. O. v. LIPPMANN, Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl. [Braunschweig 1904], S. 177. Reduziert ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung (RAYMAN, Bl. [2] 47, 671). Nach längerem Stehen der Lösung in methyl- oder äthyl-alkoholischem Ammoniak entsteht Rhamnosimin $C_6H_{13}O_4N$ (S. 875) (LOBRY DE BRUYN, B. 28, 3083; R. 14, 146; vgl. E. FISCHER, LEUCHS, B. 35, 3790). Mit Zinkhydroxydammoniak wird α-Methyl-imidazol und α.μ-Dimethyl-imidazol gebildet (WINDAUS, B. 40, 801). — Beim Erwärmen mit verd. Säuren entsteht Methylfurfurol (MAQUENNE, C. r. 109, 603; VOTOČEK, B. 30, 1195) neben Ameisensäure und Huminsubstanz (RAYMAN, Bl. [2] 47, 675).

Bildet mit Methyl-, Äthyl-, Isobutyl- und akt.-Amylalkohol Alkoholate, z. B. $C_5H_{11}O_4$·CH(O·C_5H_{11})(OH) (Sirup) (RAYMAN, B. 21, 2049; PAŘÍZEK, ŠULC, B. 26, 1409; ŠULC, B. 27, 594; vgl. dazu: OSWALD, Ph. Ch. 12, 687). Liefert beim Schmelzen mit Polyoxymethylen und Behandeln der Schmelze mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure ein krystallinisches Formaldehydderivat [F: 76°; $[\alpha]_D$: —18° (in 0,4%iger wäßr. Lösung)] (LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, R. 22, 164). Mit HCl-haltigem Aceton entsteht Aceton-Rhamnose $C_9H_{16}O_5$ (Syst. No. 2955) (E. FISCHER, B. 28, 1162; PURDIE, YOUNG, Soc. 89, 1195). Mit Benzaldehyd in Gegenwart von P_2O_5 wird Dibenzal-Rhamnose $C_{20}H_{20}O_5$ gebildet (Syst. No. 3030) (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, R. 25, 155). Durch Anlagerung von Blausäure und nachfolgende Verseifung wird α-Rhamnohexonsäure gebildet (E. FISCHER, TAFEL, B. 21, 1658, 2174; WILL, PETERS, B. 21, 1815; E. FISCHER, MORELL, B. 27, 382). Mit Ammoniak und Acetessigester in methylalkoholischer Lösung entsteht CH_3·[CH(OH)]$_4$·CH[N:C(CH_3)·CH_2·CO·O·C_2H_5]$_2$ (RAYMAN, CHODSUNSKÝ, B. 22, 304, 3247). — Liefert mit Phenylhydrazin in kalter wäßr. Lösung ein in Wasser ziemlich wenig lösliches Phenylhydrazon (E. FISCHER, TAFEL, B. 20, 2574; vgl. TANRET, Bl. [3] 27, 395), beim Erwärmen mit einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natrium das Rhamnose-phenylosazon $C_{18}H_{22}O_3N_4$ (E. F., T., B. 20, 1091).

Rhamnose gärt nicht mit Hefe (Liebermann, Hörmann, *A.* 196, 327; E. Fischer, Thierfelder, *B.* 27, 2034; Lindner, *C.* 1901 I, 56). Das Enzym der Rindsleber ruft eine lebhafte Gärung hervor, wobei Alkohol und Kohlensäure gebildet werden (Stoklasa, Czerny, *B.* 36, 4065). Bei der Vergärung durch eine besondere Mikrobe entstehen inaktive Milchsäure und Essigsäure (Tate, *Soc.* 63, 1279, 1283). — Verhalten von Rhamnose im Tierkörper: Brasch, *Z. B.* 50, 150.

Analytisches.

(Vgl. auch S. 858 und Tollens in Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II [Berlin und Wien 1910], S. 103 ff. und 135 ff.)

Nachweis. Rhamnose gibt beim Erwärmen mit Naphthoresorcin und verd. Salzsäure einen Niederschlag, dessen alkoh. violettblaue Lösung stark grün fluoresciert und eine Bande auf der D-Linie sowie eine Bande im Grün zeigt (Tollens, Rorive, *B.* 41, 1785, 1787; *C.* 1908 II, 447). Über andere Farben- und Spektralreaktionen s. z. B. ferner: Rayman, *Bl.* [2] 47, 671; Molisch, Goldschmidt, *M.* 22, 690 Anm.; Pinoff, *B.* 38, 3308. — Der Nachweis der Rhamnose (für sich oder neben Pentosen) gründet sich meist auf die Reaktionen des beim Erhitzen mit Säuren aus ihr entwickelten und überdestillierenden Methylfurfurols. Dieses gibt mit essigsaurem Anilin gelbliche Färbung, welche aber bei Anwesenheit von (aus Pentosen gebildetem) Furfurol durch die rote Färbung, die Furfurol mit essigsaurem Anilin erzeugt, verdeckt wird; da die Furfurol-Verbindung am Licht viel unbeständiger ist als die Methylfurfurol-Verbindung, läßt man die bei Gegenwart von Furfurol-Verbindung rote Probe am Licht stehen, bis die rote Farbe verschwunden ist, und setzt dann einen Tropfen Salzsäure zu, mit der auch die Methylfurfurol-Verbindung eine rote Färbung erzeugt, welche am Licht mehrere Stunden bestehen bleiben muß (de Chalmot, *Am.* 15, 278; vgl. Hill, Jennings, *Am.* 15, 162; Bieler, Tollens, *A.* 258, 121). Bei Einw. von Alkohol und Schwefelsäure auf das durch weitere Destillation konzentrierte Methylfurfurol-Destillat tritt Grünfärbung auf, und die Lösung zeigt bei passender Verdünnung mit Alkohol und Schwefelsäure vor dem Spektralapparate einen dunklen Streifen zwischen Grün und Blau; Furfurol (aus Pentosen) stört die Reaktion nur, wenn es in großer Menge anwesend ist (Maquenne, *C. r.* 109, 572, 606; *A. ch.* [6] 22, 84, 93; Bieler, Tollens, *A.* 258, 122; Widtsoe, Tollens, *B.* 33, 145). Bei langsamem Erhitzen einiger Kubikzentimeter des Methylfurfurol enthaltenden Destillates mit dem gleichen Volumen konz. Salzsäure bis auf 100° tritt Gelbfärbung auf, und die Lösung zeigt dann dasselbe Spektralbild wie bei der vorigen Reaktion (Widtsoe, Tollens). Eine ähnliche, besonders empfindliche Spektralreaktion erhält man, wenn man ca. 5 ccm des Methylfurfurol enthaltenden Destillates mit dem gleichen Volumen konz. Salzsäure und etwas einer Lösung von Phloroglucin in Salzsäure (D: 1,06) versetzt (wobei etwa anwesendes Furfurol als grün-schwarzes „Furfurol-Phloroglucid" vollständig ausfällt), 5 Minuten stehen läßt, filtriert und die bei Gegenwart von Methylfurfurol gelbrote Lösung vor dem Spektroskop prüft, wo sie eine dunkle Bande zwischen Grün und Blau zeigen muß (Oshima, Tollens, *B.* 34, 1425). Die Spektralreaktion kann in vielen Fällen auch ohne vorherige Destillation direkt mit der Methylfurfurol enthaltenden Flüssigkeit, die durch Erwärmen der rhamnosehaltigen Probe mit Chlorwasserstoffsäure (D: 1,19) im Reagensglase entsteht, ausgeführt werden, wobei Pentosen nur stören, wenn ihre Menge sehr groß ist (Rosenthaler, *Fr.* 48, 166). Erwärmt man Rhamnose (bezw. ihr Salzsäure-Destillat) mit Salzsäure und Aceton, so wird letzteres durch das gebildete Methylfurfurol himbeerrot gefärbt und zeigt ein Absorptionsband im Gelb; Färbung und Absorptionsband sind noch nach 10 Minuten langem Erhitzen sichtbar, während die ähnliche von Furfurol erzeugte Reaktion schon nach viel kürzerem Erhitzen wieder verschwindet. (Diese Reaktion ist weniger empfindlich als die vorhergehende.) (Rosenthaler.) — Nachweis der Rhamnose durch Wägung der unter bestimmten Bedingungen aus ihr erhältlichen Gewichtsmengen Osazon: Maquenne, *C. r.* 112, 799.

Quantitative Bestimmung. Über Bestimmung durch Fehlingsche Lösung vgl. in E. O. v. Lippmann, Die Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl. [Braunschweig 1904], S. 188. — Bestimmung als „Methylfurfurol-Phloroglucid": Das bei der Destillation mit Salzsäure gebildete Methylfurfurol wird durch Phloroglucin und Salzsäure als rotes „Methylfurfurol-Phloroglucid" gefällt; mit Hilfe desselben wird Rhamnose quantitativ bestimmt, genau in der bei l-Arabinose (S. 863) angegebenen Weise (Votoček, *B.* 30, 1195; Ellet, Tollens, *B.* 38, 493; *C.* 1905 I, 834); es entsprechen z. B. 0,010 g Methylfurfurol-Phloroglucid 0,0266 g Rhamnose, 0,030 g Phloroglucid: 0,0578 g Rhamnose, 0,050 g Phloroglucid: 0,0879 g Rhamnose. War neben der Rhamnose Pentose vorhanden, so erhält man ein Gemisch von „Furfurol-Phloroglucid" und „Methylfurfurol-Phloroglucid" aus dem das „Methylfurfurol-Phloroglucid" mit Alkohol extrahiert werden kann. Man erwärmt zu diesem Zwecke den Goochtiegel mit dem getrockneten und gewogenen Phloroglucidgemisch in einem kleinen Becherglas mit Alkohol von 95° Tr., saugt den Alkohol ab, wiederholt dies 2—3mal und trocknet und wägt darauf den übriggebliebenen Niederschlag; die Gewichtsdifferenz des Phloroglucid-Niederschlages vor und nach der Alkoholextraktion ergibt dann die Menge des gebildeten „Methylfurfurol-

Phloroglucids" (E., T.; vgl. FROMHERZ, *H.* **50**, 247). Über Fällung des gebildeten Methylfurfurols durch Barbitursäure und Salzsäure vgl. FROMHERZ, *H.* **50**, 243. Das Methylfurfurol kann auch titrimetrisch mit Natriumdisulfit und Jod (analog wie das Furfurol aus l-Arabinose) bestimmt werden (JOLLES, *A.* **351**, 39); bei Anwesenheit von Pentose neben Rhamnose ermittelt man zunächst titrimetrisch die aus einer abgewogenen Probe entstehende Menge von Methylfurfurol + Furfurol, fällt dann aus der gleichen Gewichtsmenge einer zweiten Probe die Pentose mit Barytwasser und viel Alkohol bei 0° (BEY, *C.* **1900 I**, 804), entwickelt aus der Barytverbindung durch Salzsäure Furfurol, und zieht die für dieses titrimetrisch ermittelte Menge von dem vorher für Methylfurfurol + Furfurol gefundenen Wert ab (JOLLES, *A.* **351**, 40).

Salzartige Metallverbindung der Rhamnose.

$Na_2C_6H_{12}O_6$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Rhamnose in absolutem Alkohol mit Natriumalkoholat (LIEBERMANN, HAMBURGER, *B.* **12**, 1186). Krystallinisches Pulver.

Umwandlungsprodukte der Rhamnose von zweifelhafter Konstitution und funktionelle Derivate der Rhamnose.

Rhamnosetrinitrat $C_6H_9O_{11}N_3 = C_6H_9O_5(NO_2)_3$. *B.* Beim Eintragen von Rhamnose in Salpeterschwefelsäure (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *A.* **127**, 364). — Amorph. Schmilzt unter 100°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. Explodiert schwach unter dem Hammer.

Rhamnosetetranitrat $C_6H_8O_{13}N_4 = C_6H_8O_5(NO_2)_4$. *B.* Beim Zutropfenlassen von konz. Schwefelsäure zu in konz. Salpetersäure gelöster Rhamnose bei 0° (WILL, LENZE, *B.* **31**, 71). — Derbe, wasserklare Spieße oder Stäbchen (aus Alkohol oder Eisessig). Schmilzt bei 135°, kurz darauf tritt lebhafte Zersetzung ein. Ist bei 50° ziemlich beständig. Ziemlich leicht löslich in Aceton, Eisessig, Methylalkohol. In 2,3%iger methylalkoholischer Lösung ist $[\alpha]_D^{20}$: —68,4°. — Reduziert FEHLINGsche Lösung beim Erwärmen.

Dimethylrhamnose $C_8H_{16}O_5 = CH_3 \cdot C_3H_5O_2(O \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CHO$. *B.* Aus Dimethylisopropylidenrhamnose (Dimethylacetonrhamnosid) und 3%iger Chlorwasserstoffsäure bei 100° (PURDIE, YOUNG, *Soc.* **89**, 1200). — Bernsteingelber, glasartig erstarrender Sirup, der in methylalkoholischer Lösung schwach nach rechts dreht. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. — Gibt kein Osazon (P., Y., *Soc.* **89**, 1196). Liefert mit Methylalkohol und HCl bei 90° Dimethylmethylrhamnosid (F: 53—56°. Kp_{19}: 158° bis 161°. $[\alpha]_D$: ca. —95° in Alkohol).

Trimethylrhamnose $C_9H_{18}O_5 = CH_3 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CHO$. *B.* Aus Trimethylmethylrhamnosid mit 8%iger wäßr. Salzsäure bei 100° (PURDIE, YOUNG, *Soc.* **89**, 1202). — Sirupöse Flüssigkeit. Kp_{12}: 151—155°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol. Benzol und Äther. In wäßr. Lösung Anfangsdrehung $[\alpha]_D^{16}$: +24,15°, Enddrehung $[\alpha]_D^{16}$: +25,44° (c = 4,638); in Benzollösung Anfangsdrehung $[\alpha]_D^{14}$: +3,25°, Enddrehung $[\alpha]_D^{16}$: +5,82° (c = 5,238); in Alkohollösung Anfangsdrehung $[\alpha]_D^{14}$: —4,86°, Enddrehung $[\alpha]_D^{16}$: —9,52° (c = 4,938). — Liefert sowohl mit Methylalkohol und Salzsäure als auch mit Methyljodid und Silberoxyd Trimethylmethylrhamnosid; im ersteren Fall hauptsächlich die α-Form (s. u.), im letzteren Fall ein Gemisch mit viel β-Form (geschlossen aus der polarimetrischen Verfolgung der Hydrolyse).

Methylrhamnosid $C_7H_{14}O_5 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot \underline{CH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH} \cdot O \cdot CH_3$ (Ring über O geschlossen). *B.* Bei 40-stündigem Erhitzen auf 100° von 1 Tl. wasserfreier Rhamnose mit 5 Tln. Methylalkohol (mit 0,25% HCl) (E. FISCHER, *B.* **26**, 2410; **28**, 1158). — Rhombische (REUTER, *C.* **1899 II**, 179) Krystalle (aus Essigester). F: 108—109°. Destilliert in kleinen Mengen unzersetzt. Für die wäßr. Lösung (c = 9,7) ist $[\alpha]_D^{20}$: —62,35°. Schmeckt bitter. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. Verändert die FEHLINGsche Lösung nicht (E. FISCHER, *B.* **26**, 2410).

Trimethylmethylrhamnosid $C_{10}H_{20}O_5 = CH_3 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot \underline{CH \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH} \cdot O \cdot CH_3$ (Ring über O geschlossen). *B.* Aus Methylrhamnosid durch wiederholte Methylierung mit 3 Mol. Silberoxyd und 6 Mol. Methyljodid (PURDIE, YOUNG, *Soc.* **89**, 1201). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 112° bei 11 mm Druck. Schmeckt süßlich bitter. Löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. D^{20}: 1,0724. $[\alpha]_D^{20}$: —62,18°. $[\alpha]_D^{20}$ in Wasser: —15,54° (p = 10,6651), in Alkohol: —54,13° (p = 13,6455). — Liefert bei der Hydrolyse mit Salzsäure bei 100° Trimethylrhamnose.

Äthylrhamnosid $C_8H_{16}O_5 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot \underline{CH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH} \cdot O \cdot C_2H_5$ (Ring: —O—). *B.* Beim Stehen einer Lösung von Rhamnose in absolutem Alkohol mit alkoholischer Salzsäure (E. FISCHER, *B.* **26**, 2409). — Sirup. Siedet im Vakuum unzersetzt. Leicht löslich in Äther. Schmeckt bitter. — Verändert die FEHLINGsche Lösung nicht (F.).

Isopropylidenrhamnose, Acetonrhamnosid $C_9H_{16}O_5$ und sein Dimethyläther s. Syst. No. 2955.

Dibenzalrhamnose $C_{20}H_{20}O_5$ s. Syst. No. 3030.

Rhamnosimin $C_6H_{13}O_4N = CH_3 \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH:NH$ (bezw. tautomere Formeln; vgl. bei l-Arabinosimin, S. 864). *B.* Bei 8-tägigem Stehen von 3 g Rhamnose mit 10 ccm methylalkoholischem Ammoniak (LOBRY DE BRUYN, VAN LEENT, *R.* **14**, 146; LOBRY DE BRUYN, *B.* **28**, 3083; vgl. E. FISCHER, LEUCHS, *B.* **35**, 3790). — Krystalle mit $^1/_2$ Mol. Methylalkohol. F: 116° (Zersetzung). In wäßr. Lösung ist $[\alpha]_D$: +38° (c = 5).

Bei Verwendung äthylalkoholischen Ammoniaks erhält man Krystalle mit $^1/_2$ Mol. Äthylalkohol. F: 80° (L. DE B., v. L.). In wäßr. Lösung ist $[\alpha]_D^{20}$: +28° (c = 3,6).

Wird durch verd. Säuren in Rhamnose und Ammoniak gespalten (L. DE B., v. L.).

Rhamnoseoxim $C_6H_{13}O_5N = CH_3 \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Bei dreitägigem Stehen von Rhamnose mit einer wäßr. Hydroxylaminlösung (JACOBI, *B.* **24**, 697). — *Darst.* Man versetzt die Lösung von 77 g $NH_2O \cdot HCl$ in 25 ccm heißem Wasser mit der Lösung von 25 g Natrium in 300 ccm absolutem Alkohol und filtriert nach dem Erkalten; das warme Filtrat wird mit 182 g krystallisierter Rhamnose versetzt und 12 Stunden stehen gelassen (E. FISCHER, *B.* **29**, 1380). — Tafeln (aus Methylalkohol). F: 127—128° (J.). Für eine Lösung von 2,4658 g Oxim in 25 ccm Wasser ist $[\alpha]_D^{20}$: +13,6° (J.). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (J.). — Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht Tetraacetylrhamnonsäurenitril (E. F.).

Rhamnosediäthylmercaptal $C_{10}H_{22}O_4S_2 = CH_3 \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH(S \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Schütteln von einer Rhamnoselösung in rauchender Salzsäure mit Äthylmercaptan (E. FISCHER, *B.* **27**, 678). — Glänzende Nädelchen oder Blättchen (aus Wasser). F: 135—137°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

b) ***Isorhodeose und Isorhamnose*** $C_6H_{12}O_5$ =

```
         H   H   OH  H                          OH  OH  H   OH
I. CH3·C———C———C———C·CHO  und  II. CH3·C———C———C———C·CHO¹).
         OH  OH  H   OH                         H   H   OH  H
```

α) ***Isorhodeose*** (Konfiguration entsprechend Formel I). *V.* Ist eine Zuckerkomponente des Convolvulins (VOTOČEK, *C.* **1904** I, 581). — *B.* Aus dem Lacton der Isorhodeonsäure durch Reduktion mit Natriumamalgam (VOTOČEK, *C.* **1902** II, 1361; **1904** I, 581). — Nicht krystallisierende, starre Masse. $[\alpha]_D$ in wäßr. Lösung + 20,3° (1,44 g Isorhodeose in 100 ccm Wasser) (VOTOČEK, *Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen* **28**, 210; *C.* **1904** I, 581). — Durch Oxydation mit Brom entsteht Isorhodeonsäure. Isorhodeose gibt bei der Destillation mit 12%iger Salzsäure Methylfurfurol.

β) ***Isorhamnose*** (Konfiguration entsprechend Formel II). *B.* Durch Reduktion von Isorhamnonsäurelacton mit Natriumamalgam (E. FISCHER, HERBORN, *B.* **29**, 1966). — Süß schmeckender Sirup. In Wasser und Alkohol leicht löslich. In wäßr. Lösung linksdrehend. — Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure Methylfurfurol.

Isorhamnosediäthylmercaptal $C_{10}H_{22}O_4S_2 = CH_3 \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH(S \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei 1—2-stündigem Schütteln von 1 Tl. Isorhamnose mit 2 Tln. rauchender Salzsäure (1,19 spez. Gew.) und 1 Tl. Äthylmercaptan (E. FISCHER, HERBORN, *B.* **29**, 1966). — Nadeln (aus Äther). F: 97—98° (korr.). Destilliert nur teilweise unzersetzt. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig löslich in Ligroin. Löslich in ca. 100 Tln. warmem Äther.

c) ***Fucose und Rhodeose*** $C_6H_{12}O_5$ =

```
                   H   H   OH                              OH  OH  H
III. CH3·CH(OH)·C———C———C·CHO  und  IV. CH3·CH(OH)·C———C———C·CHO.
                   OH  OH  H                               H   H   OH
```

---

[1]) Isorhodeose und Isorhamnose sind nach dem für die 4. Aufl. geltenden Literatur-Schlußtermin [1. I. 1910] als Antipoden erkannt, und ihre Konfiguration ist durch Untersuchungen von VOTOČEK, *B.* **44**, 819; VOTOČEK, KRAUZ, *B.* **44**, 3287; E. FISCHER, ZACH, *B.* **45**, 3761 vollständig aufgeklärt worden.

α) Fucose (Konfiguration entsprechend Formel III). Zur Konstitution vgl.: MÜTHER, TOLLENS, *B.* 37, 310; VOTOČEK, *B.* 37, 3859; W. MAYER, TOLLENS, *B.* 38, 3021; 40, 2438; TOLLENS, RORIVE, *B.* 42, 2009. — *V.* und *B.* Findet sich in Form von Methylpentosanen (vgl. S. 858) in Laminaria digitata (MÜTHER, TOLLENS, *B.* 37, 301), im Seetang (Fucus) (BIELER, TOLLENS, *A.* 258, 126; GÜNTHER, TOLLENS, *A.* 271, 86), wahrscheinlich in „Nori", einem in Japan aus Meeresalgen (Porphyra laciniata) hergestellten Nahrungsmittel (OSHIMA, TOLLENS, *B.* 34, 1422), im Tragantgummi (WIDTSOE, TOLLENS, *B.* 33, 138) und wird aus diesen Materialien durch Hydrolyse mit verd. Säuren abgespalten. — *Darst.* Man hydrolysiert Fucus-Arten mit verd. Schwefelsäure, dickt nach Beseitigung der Schwefelsäure im Vakuum ein, fällt wiederholt mit Alkohol, behandelt mit überschüssigem Phenylhydrazin und zersetzt das Phenylhydrazon mit Benzaldehyd (WIDTSOE, TOLLENS, *B.* 33, 141; 37, 301; VOTOČEK, *C.* 1905 II, 1527).

Krystallisiert (aus absol. Alkohol) sehr langsam in mikroskopischen Nadeln (GÜNTHER, TOLLENS, *A.* 271, 88). F: 145° (G., T.). In Wasser sehr leicht löslich (G., T.). Die bei 22° gesättigte Lösung in Alkohol von 96% enthält in 3 ccm 0,047 g (VOTOČEK, *B.* 37, 3861). — Zeigt in wäßr. Lösung Mutarotation; 10 Minuten nach dem Lösen betrug $[\alpha]_D$: —124,1° (in ca. 9%iger Lösung). Die Drehung wird nach $1^1/_2$ Stunden konstant, $[\alpha]_D$: —75,6° (TOLLENS, RORIVE, *B.* 42, 2009; *C.* 1909 II, 591). Über die Geschwindigkeit der Drehungsänderung vgl.: GÜNTHER, TOLLENS, *A.* 271, 90; OSAKA, *Ph. Ch.* 35, 662. — Mol.-Verbrennungswärme: 711,9 Cal. (für konst. Vol.), 712,2 Cal. (für konst. Druck) (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 45, 309).

Brom oxydiert zu Fuconsäure $C_6H_{12}O_6$ (MÜTHER, TOLLENS, *B.* 37, 308). Bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,15) entsteht d-Trioxyglutarsäure (W. MAYER, TOLLENS, *B.* 40, 2435; TOLLENS, RORIVE, *B.* 42, 2009). — Beim Destillieren mit Salzsäure entsteht Methylfurfurol (GÜNTHER, TOLLENS, *A.* 271, 91). — Durch Addition von Blausäure und Verseifen des erhaltenen Nitrils bildet sich Fucohexonsäure $C_7H_{14}O_7$ (W. MAYER, TOLLENS, *B.* 40, 2436). Liefert mit Diphenylhydrazin ein in Wasser unlösliches Diphenylhydrazon (MÜTHER, TOLLENS, *B.* 37, 306). Wird mit Natronlauge gelb (G., T.). — Nachweis und Bestimmung erfolgen ganz wie bei Rhamnose (s. S. 873). Zur quantitativen Bestimmung als „Methylfurfurol-Phloroglucid" vgl. speziell W. MAYER, TOLLENS, *B.* 40, 2441; *C.* 1907 II, 302, 745; es entsprechen z. B. 0,010 g Methylfurfurol-Phloroglucid 0,0260 g Fucose, 0,030 g Phloroglucid 0,0693 g Fucose, 0,050 g Phloroglucid 0,1029 g Fucose. Verhalten zu FEHLINGscher Lösung: GÜNTHER, TOLLENS, *A.* 271, 91.

β) Rhodeose (Konfiguration entsprechend Formel IV, S. 875; enantiostereomer mit Fucose). Zur Konstitution vgl.: VOTOČEK, *C.* 1901 I, 1042; *B.* 37, 3859; MÜTHER, TOLLENS, *B.* 37, 311; VOTOČEK, BULÍŘ, *C.* 1906 I, 1818. — *V.* In Glykosiden aus Convolvulaceen: Convolvulin (VOTOČEK, *C.* 1900 I, 803), Jalapin (VOTOČEK, VONDRÁČEK, *C.* 1903 I, 884), β-Turpethein (VOTOČEK, KASTNER, *C.* 1907 I, 978). — *B.* Entsteht durch hydrolytische Spaltung der genannten Glykoside. — *Darst.* Man löst Convolvulin in Barytwasser, fällt mit Schwefelsäure die beigemengte Convolvulinsäure, erhitzt das Filtrat mit verd. Schwefelsäure, filtriert, neutralisiert das Filtrat mit Bariumcarbonat und reinigt durch Zusatz von Bleiessig und Schwefelwasserstoff; man dickt zum Sirup ein, entfernt Glykose durch Vergärung mit Hefe, fällt mit Methylphenylhydrazin, zerlegt das Hydrazon mit Benzaldehyd und krystallisiert aus wäßr. Lösung um (VOTOČEK, *Zeitschrift f. Zucker-Ind. in Böhmen* 24, 249; *C.* 1901 I, 1042; vgl. auch V., *C.* 1905 II, 1528). Man erwärmt die zu Pulver zerriebene rohe Droge Resina jalapae e radice ponderosa (MERCK) im Wasserbad mit Barytlösung und hydrolysiert die erhaltene Lösung mit 10%iger Schwefelsäure (VOTOČEK, BULÍŘ, *C.* 1906 I, 1818).

Nadeln. Schmeckt süß (VOTOČEK, *C.* 1901 I, 1042). F: 144° (V., *C.* 1905 II, 1527). Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. Die bei 22° gesättigte Lösung in Alkohol von 96% enthält in 3 ccm 0,047 g (V., *B.* 37, 3861). In wäßr. Lösung stark rechtsdrehend, zeigt Mutarotation; die Drehung sinkt auf den Endwert $[\alpha]_D$: +75,2° (8,7608 g Zucker in 100 ccm Wasser) (V., *Zeitschr. f. Zucker-Ind. in Böhmen* 25, 302; *C.* 1901 I, 1042). Durch Ätzkali in starker Verdünnung wird das Drehungsvermögen nur wenig beeinflußt (VOTOČEK, BULÍŘ, *C.* 1906 I, 1819). — Durch Oxydation mit Brom entsteht Rhodeonsäure $C_6H_{12}O_6$ (VOTOČEK, *C.* 1902 II, 1361). Liefert durch Reduktion mit Natriumamalgam aktiven Rhodeit $C_6H_{14}O_5$ (VOTOČEK, BULÍŘ, *C.* 1906 I, 1818). Gibt bei Destillation mit Salzsäure Methylfurfurol (V., *C.* 1901 I, 1042). Liefert mit Diphenylhydrazin ein auch in heißem Wasser unlösliches Diphenylhydrazon (V., *C.* 1905 II, 1528). — Gärt nicht mit Hefe (V., *C.* 1900 I, 803). — Nachweis neben anderen Zuckerarten mit Hilfe des schwer löslichen Methylphenylhydrazons oder Diphenylhydrazons: VOTOČEK, VONDRÁČEK. *B.* 37, 3856.

γ) Fucose + Rhodeose, racem. Fucose, racem. Rhodeose (Formel III + Formel IV, S. 875). *B.* Aus gleichen Teilen Fucose und Rhodeose in alkoholischer Lösung (VOTOČEK, *B.* 37, 3861; *C.* 1905 II, 1527). — Krystalle. F: 161°. Die Löslichkeit in 96%igem Alkohol bei 22° ist 5,4 mal geringer als die der Komponenten; die bei 22° gesättigte

Lösung in 96%igem Alkohol enthält in 3 ccm 0,0088 g (VOTOČEK, *B.* 37, 3861). — Liefert durch Reduktion mit Natriumamalgam racem. Rhodeit $C_6H_{14}O_5$ (VOTOČEK, BULÍŘ, *C.* 1906 I, 1819).

d) ***Chinovose*** $C_6H_{12}O_5 = CH_3\cdot[CH(OH)]_4\cdot CHO$. *V.* In Chinovin, einem Glykosid gewisser Chinarinden (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* 16, 932). — *B.* Bei $1^1/_2$-stündigem Erhitzen auf 100° von 1 Tl. Äthylchinovosid (s. u.) mit 3 Tln. Schwefelsäure von 5% (E. FISCHER, LIEBERMANN, *B.* 26, 2418). — Sirup. Schmeckt süß und zugleich etwas bitter. Sehr leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol, sehr schwer in absolutem Äther. — Bei der Destillation mit Salzsäure von 12% entsteht Methylfurfurol (E. F., L.). Bräunt sich mit Alkalien.

Äthylchinovosid, Chinovit $C_8H_{16}O_5 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot \underline{CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH}\cdot O\cdot C_2H_5$ (CH und CH durch O verbunden). *B.* Beim Behandeln von Chinovin mit Alkohol und Chlorwasserstoffgas (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* 16, 934; vgl. E. FISCHER, LIEBERMANN, *B.* 26, 2417). — Die Lösungen des Chinovits trocknen im Exsiccator zu einem höchst hygroskopischen Glase ein. Destilliert in kleinen Mengen unzersetzt bei 300° (LIEBERMANN, *B.* 17, 873). Löst sich in absolutem Äther (L., G.). Schmeckt süß und hinterher stark bitter. Rechtsdrehend (L., G.); $[\alpha]_D^{18}$: +60° 5′ (in absolut-alkoholischer Lösung; 0,3604 g Chinovosid in 19 ccm Lösung) (OUDEMANS, *R.* 2, 170). — Zerfällt beim Kochen mit verd. Salzsäure in Chinovose und Alkohol (F., L.). Liefert mit Salpetersäure viel Oxalsäure (L., G.). Gärt nicht mit Hefe (L., G.).

e) ***Methylpentose aus Eiweiß*** $C_6H_{12}O_5 = CH_3\cdot[CHOH]_4\cdot CHO$. *B.* Durch Kochen eines aus Eiweiß durch Einw. von Alkalien entstehenden gummiartigen Kohlenhydrates mit verd. Schwefelsäure (WEISS, *C.* 1898 II, 1210). — F: 91—93°. Krystalle. Dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts. — Reduziert alkalische Kupferlösung. Gibt bei der Destillation mit Salzsäure Methylfurfurol.

2. ***Antiarose*** $C_6H_{12}O_5$. (Eine Aldose unbekannter Struktur.) *B.* Entsteht neben Antiarigenin beim Erwärmen von Antiarin (Syst. No. 4776) mit Salzsäure (von 10%) (KILIANI, *Ar.* 234, 449). — Sirup. — Mit Brom und Wasser entsteht das Lacton der Antiaronsäure $C_6H_{12}O_6$.

3. ***Styracit*** $C_6H_{12}O_5$ s. Syst. No. 4865.

b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_5$.

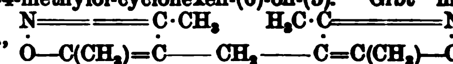
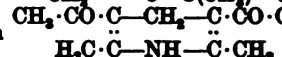
1. Pentantriol-(3.4.5)-on-(2)-al-(1), l-Arabinoson $C_5H_8O_5 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CHO$. *B.* Durch Oxydation von l-Arabinose mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferrosalz (MORRELL, CROFTS, *Soc.* 75, 790; 83, 1285; vgl. M., BELLARS, *Soc.* 87, 283). Durch Spaltung von l-Arabinosephenylosazon mit konz. Salzsäure (E. FISCHER, *B.* 22, 87) oder mit Benzaldehyd in siedendem Wasser bei Gegenwart von Alkohol (E. FISCHER, ARMSTRONG, *B.* 35, 3141, 3144; MORRELL, BELLARS, *Soc.* 87, 285). — Schwach rechtsdrehend (E. FISCHER, *B.* 24, 1840 Anm.; M., B.). — Liefert mit Phenylhydrazin schon in der Kälte l-Arabinosephenylosazon; Methylphenylhydrazin erzeugt l-Arabinosemethylphenylosazon (M., C., *Soc.* 75, 791); analog wirkt p-Bromphenylhydrazin (M., C., *Soc.* 83, 1285).

2. Hexantriol-(3.4.5)-on-(2)-al-(1), Rhamnoson $C_6H_{10}O_5 = CH_3\cdot[CH(OH)]_3\cdot CO\cdot CHO$. *B.* Durch Oxydation von Rhamnose mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferrosalz (MORRELL, CROFTS, *Soc.* 77, 1220; 83, 1287; vgl. M., BELLARS, *Soc.* 87, 287). Durch Zersetzung von Rhamnosephenylosazon mit rauchender Salzsäure (E. FISCHER, *B.* 22, 96). Durch Spaltung von Rhamnosephenylosazon mit Benzaldehyd in siedendem Wasser bei Gegenwart von Alkohol (MORRELL, BELLARS, *Soc.* 87, 289). — Liefert schon in der Kälte mit Phenylhydrazin Rhamnosephenylosazon (E. F.; M., C.).

c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_5$.

1. 3.4-Diäthylon-hexanol-(3)-dion-(2.5), α-Oxy-α.α.β.β-tetraacetyl-äthan $C_{10}H_{14}O_5 = (CH_3\cdot CO)_2C(OH)\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Triketopentan

mit Acetylaceton auf 100° (SACHS, WOLFF, *B.* 36, 3227). — Blättchen aus Benzol. F: 112°. Leicht löslich in Aceton, Eisessig, Äther, schwer in Benzol, Chloroform, Wasser. Reduziert Kupferacetat- und Kupfersulfatlösung, sowie ammoniakalische Silberlösung. Gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid Rotfärbung.

2. **3-Methylol-3.5-diäthylon-heptandion-(2.6), Methylol-[methylen-bis-acetylaceton]** $C_{12}H_{18}O_5 = (CH_3\cdot CO)_2C(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Acetylaceton (1 Mol.) und 40%iger wäßr. Formaldehydlösung (1 Mol.) unter zeitweisem Zusatz (alle 10—12 Stunden) einiger Tropfen einer sehr verd. alkoh. Diäthylaminlösung; Dauer der Reaktion 8—10 Tage (KNOEVENAGEL, *B.* 36, 2165). — Krystalle. F: 91°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Äther, ziemlich in heißem Wasser, schwer in Ligroin. — Zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Formaldehydabspaltung. Zersetzt sich beim Behandeln mit konz. Salzsäure völlig. Liefert beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die Chloroformlösung 1-Methyl-2.4-diacetyl-4-methylol-cyclohexen-(6)-on-(5). Gibt mit Hydroxylamin Methylen-bis-dimethylisoxazol, . Bei Behandlung mit Ammoniak entsteht Diacetyldihydrolutidin , beim Erhitzen mit festem Ammoniumcarbonat eine Base $C_9H_{12}O_2N_2$ (?) (F: 47°) (vgl. bei Methylen-bis-acetylaceton S. 813).

5. Oxy-oxo-Verbindungen mit 6 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n}O_6$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_6H_{12}O_6$, Hexosen.

Die Aldohexosen d-Glykose, d-Mannose und d-Galaktose $HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_4\cdot CHO$ und die Ketohexose d-Fructose $HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$ sind als Komponenten von Polysacchariden und komplexeren Kohlenhydraten (Syst. No. 4748—4773) sehr verbreitet in der Natur. d-Glykose und d-Fructose treten auch frei auf, vor allem als Bestandteile der süßen Früchte.

Da die Hexosen beim Erhitzen mit ziemlich konz. Salzsäure Lävulinsäure bilden, kann man die Lävulinsäurebildung zur Prüfung auf Hexosegruppen in Naturprodukten verwenden. Näheres hierüber s. bei TOLLENS in ABDERHALDENS Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II [Berlin und Wien 1910], S. 104—105.

Farbenreaktionen:

1. *Seliwanowsche Reaktion.* Beim Erwärmen mit etwas Resorcin in Salzsäure tritt Rotfärbung ein, und zwar sehr leicht bei Ketohexosen, schwerer bei Aldohexosen. Vgl. hierüber TOLLENS in ABDERHALDENS Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II [Berlin und Wien 1910], S. 109—111; s. auch SCHOORL, VAN KALMTHOUT, *B.* 39, 282; PIERAERTS, *Bl.* [4] 5, 248.

2. *Verhalten gegen Bromwasserstoff.* Die Ketohexosen geben mit Bromwasserstoffgas in trocknem Äther innerhalb höchstens einer Stunde eine intensive Purpurfärbung, welche von der Bildung von ω-Brommethylfurfurol herrührt. Aldohexosen geben hierbei eine Rotfärbung, welche aber bei weitem nicht so intensiv ist, erst bei längerem Stehen (FENTON, GOSTLING, *Soc.* 73, 556; 75, 423). Zum Nachweis aller Hexosen ist die Reaktion in folgender Form verwendbar: Eine kleine Substanzmenge wird mit wenig Wasser befeuchtet, mit 1—2 Tropfen PBr_3 langsam erwärmt, bis zum Dunkelwerden auf 90—100° erhitzt, nach dem Abkühlen mit wenig Alkohol und Malonester angerührt und mit alkoh. Kalilauge alkalisch gemacht; beim Verdünnen des Produktes mit viel Wasser entsteht eine Lösung mit intensiv blauer Fluorescenz (FENTON, *C.* 1907 II, 849).

Für Nachweis und Bestimmung vgl. auch das Allgemeine über Zuckerarten, S. 816.

1. ***Hexanpentol-(2.3.4.5.6)-ale-(1), β.γ.δ.ε.ζ-Pentaoxy-α-oxo-hexane, Aldohexosen*** $C_6H_{12}O_6 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CHO$.

a) *Glykosen (Glucosen)* $C_6H_{12}O_6$ =

$$\text{I. } HO\cdot CH_2\cdot\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}\cdot CHO \quad \text{und} \quad \text{II. } HO\cdot CH_2\cdot\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}\cdot CHO.$$

α) ***d-Glykose, rechtsdrehende Glykose, Dextrose, Traubenzucker*** (Konfiguration entsprechend Formel I).

Vorkommen, Bildung, Darstellung und Reinigung.

Vorkommen. Glykose findet sich im Pflanzen- und Tierreich sowohl in freier Form, wie auch in chemisch gebundenem Zustande als Komponente von Polysacchariden und Glykosiden. Freie Glykose tritt — häufig neben d-Fructose und zuweilen neben Rohrzucker — besonders reichlich in süßen Früchten auf, findet sich aber auch in den verschiedensten anderen Pflanzenteilen. Glykose bildet zusammen mit d-Fructose als Invertzucker den Hauptbestandteil des Honigs. Geringe Mengen Glykose sind in tierischen Flüssigkeiten — Blut, Lymphe, Cerebrospinalflüssigkeit, normaler Harn — enthalten; der normale Harn enthält weniger als 0,1 %, bei Zuckerharnruhr kann der Glykosegehalt des Harns bis auf 12% vermehrt sein. In hochkondensierter Form bildet die Glykose die komplexen Kohlenhydrate Stärke, Cellulose und Glykogen.

Ausführliche Angaben und Literatur-Nachweise über das Vorkommen der Glykose findet man in: E. O. v. LIPPMANN, Die Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl. [Braunschweig 1904], S. 199—245, 899—906 und 1881—1884. Aus späterer Zeit (1904 bis Ende 1909) nachzutragen sind die folgenden Angaben:

In den Pilzen Amanita muscaria L. (Fliegenpilz), Trametes graveolens Fr. und Polyporus igniarius Fr. (ZELLNER, *M.* 27, 284; 29, 49, 1177). In „Bide-Khecht", der Manna von Salix fragilis L., in „Gueze-elefi", der Manna von Quercus vallonia Kotschy, in „Schir-Khist", der Manna von Cotoneaster nummularia Fisch. et Mey., in der Manna von Eucalyptus Gunnii Hooker var. rubida (EBERT, *C.* 1908 II, 1874). In den Blüten und Samen der Tabakpflanze (AMPOLA, SCURTI, *C.* 1909 I, 449). In den Früchten von Viburnum nudum (LOTT, *Chem. N.* 99, 169). Im Speichel von anästhetisierten Katzen (CARLSON, RYAN, *C.* 1908 I, 1846). Häufig in der Hydrocele-Flüssigkeit zu 0,60—1,50 g pro Liter (PATEIN, *C.* 1906 I, 1107). Zum Vorkommen von Glykose im Blut vgl. auch MICHAELIS, RONA, *Bio. Z.* 14, 476; 16, 60. Über den Gehalt normalen Harns an Glykose s. LAVESSON, *C.* 1907 I, 1642. Kleine Mengen Glykose finden sich in allen Organen und Geweben (außer dem Knochengewebe) des Tierkörpers (CADÉAC, MAIGNON, *C. r.* 136, 1682).

Bildung. a) Durch hydrolytische Spaltung von komplexeren Kohlenhydraten und Glykosiden. Glykose bildet sich aus mehreren Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$, $C_{18}H_{32}O_{16}$, $C_{24}H_{42}O_{21}$ durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren oder bei der Einw. von Enzymen; so zerfällt der Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$ beim Behandeln mit Säuren in d-Glykose und d-Fructose, Raffinose $C_{18}H_{32}O_{16}$ in d-Glykose, d-Fructose und d-Galaktose. Von den komplexeren Kohlenhydraten, die sich in Glykose überführen lassen, sind besonders Stärke, Cellulose und Glykogen hervorzuheben; Stärke und Glykogen erleiden diese Umwandlung durch verdünnte Mineralsäuren, wie auch durch Enzyme, die widerstandsfähigere Cellulose kann durch Behandeln mit starker Schwefelsäure in Glykose übergeführt werden. Viele Glykoside werden beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren oder beim Behandeln mit Enzymen unter Abspaltung von Glykose zerlegt, wobei andererseits ein nicht zuckerartiger Stoff oder mehrere solche als Spaltungsprodukte auftreten; aus Amygdalin z. B. entstehen Benzaldehyd und Blausäure neben Glykose.

Ausführliche Angaben über die Bildungsweisen der d-Glykose aus komplexeren Kohlenhydraten und Glykosiden findet man in: E. O. v. LIPPMANN, Die Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl. [Braunschweig 1904], S. 201—245 und 1881—1884. Aus späterer Zeit (1904 bis Ende 1909) nachzutragen sind die folgenden Angaben:

Beim Erhitzen der in Wasser unlöslichen Kohlenhydrate einiger Flechten mit 5—6%-iger Schwefelsäure (ULANDER, TOLLENS, *B.* 39, 404; *C.* 1906 I, 1030). Durch Hydrolyse der in der Spargelwurzel vorkommenden komplexen Kohlenhydrate Asparagose und Pseudoasparagose mit verd. Schwefelsäure oder Invertin (TANRET, *Bl.* [4] 5, 891, 893). Durch Hydrolyse von Tannin (FEIST, *Ch. Z.* 32, 918; *C.* 1908 II, 1353). Durch Hydrolyse des Leinsamenschleims mit 0,5—1%iger Schwefelsäure (HILGER, *B.* 36, 3198). Beim Kochen von Kakaobohnen und -schalen, sowie von Teeblättern mit verd. Schwefelsäure (MAURENBRECHER, TOLLENS, *B.* 39, 3576, 3582; *C.* 1907 I, 53, 54). Aus Polyscias-Saponin durch Spaltung mittels 2%iger Schwefelsäure oder 12%iger Chlorwasserstoffsäure (VAN DER HAAR, *C.* 1908 II, 1440; *Ar.* 247, 218). Durch Hydrolyse von β-Turpethein (VOTOČEK, KASTNER, *C.* 1907 I, 978). Bei der Spaltung des Globulariacitrins (= Rutin) mittels 1%iger

Schwefelsäure (neben Rhamnose und Quercetin) (R. TIEMANN, *Ar.* **241**, 300; WUNDERLICH, *Ar.* **246**, 257).

b) Aus C_6-Verbindungen. Glykose kann auch aus den isomeren Zuckern d-Fructose und d-Mannose durch Umlagerung mittels Alkalis erhalten werden; so entsteht sie neben Mannose beim Stehen von Fructose mit Kalk und Wasser oder neben Fructose beim Stehen von Mannose mit Kalilauge (LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* **14**, 208). d-Glykonsäure $C_6H_{12}O_7$ wird bei 0° in stets sauer gehaltener Lösung von Natriumamalgam zu d-Glykose reduziert (letzte Phase einer von Glycerin, Glykolaldehyd oder Formaldehyd ausgehenden Synthese der Glykose) (E. FISCHER, *B.* **23**, 804).

Darstellung. Zur Darst. von Glykose im Laboratorium kocht man 500 g Rohrzucker mit $1^1/_2$ Litern 90%igem Alkohol und 60 ccm rauchender Salzsäure (D: 1,19) bis zur Lösung und läßt mehrere Tage zur Krystallisation stehen (vgl. E. FISCHER, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 8. Aufl. [Braunschweig 1908], S. 77). — Die Darst. im großen geschieht fast ausschließlich durch Kochen von Stärke mit Wasser und etwas Schwefelsäure unter Druck; das so erhaltene Produkt (Stärkezucker) enthält als Hauptbestandteil d-Glykose, daneben unvergärbare Bestandteile.

Ausführliche Angaben über die Darstellung der Glykose findet man in: E. O. v. LIPPMANN, Die Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl. [Braunschweig 1904], S. 245—256. Aus späterer Zeit (1904 bis Ende 1909) nachzutragen sind die folgenden Angaben:

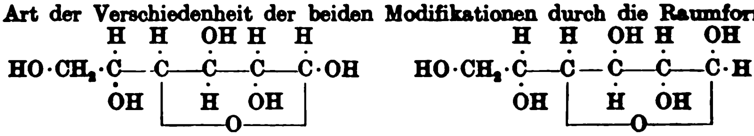
Darstellung von Glykose aus Stärke durch Verzuckerung mit Hilfe des Pilzes Oidium lactis in Gegenwart geringer Mengen Malzdiastase: HOFF, ZECHIESCHE, SCHÜRER, D. R. P. 197468; *C.* 1908 I, 1654. Darstellung aus der durch Einw. von konz. Säuren auf Cellulose entstehenden Acidcellulose durch Kochen mit verd. Säuren unter Druck: EKSTRÖM, D. R. P. 193112, 207354; *C.* 1908 I, 784; 1909 I, 1296.

Abscheidung und Reinigung. Zur Abscheidung von Glykose aus sirupösen Hydrolysierungsmaterien kann man mittels Benzhydrazids das Glykosebenzhydrazid darstellen und dieses durch Kochen mit Wasser zerlegen; das freie Benzhydrazid wird durch Fällen mit Benzaldehyd entfernt (WOLFF, *B.* **28**, 162). Trennung von Fructose durch β-Naphthylhydrazin: HILGER, ROTHENFUSZER, *B.* **35**, 4445. Um Glykose aus absolutem Alkohol umzukrystallisieren, kocht man sie mit etwas weniger Alkohol, als zum völligen Lösen erforderlich ist, und filtriert durch einen Wasserbadtrichter in einen Kolben, welcher sofort in kaltes Wasser getaucht wird (OTTO, *J. pr.* [2] **26**, 92).

Modifikationen der d-Glykose.

Die d-Glykose existiert in zwei Modifikationen, welche als α-Glykose und β-Glykose[1]) bezeichnet werden (vgl. TANRET, *Bl.* [3] **33**, 345). Unter Zugrundelegung der Halbacetal-Formel („Lactonformel") HO·CH$_2$·CH(OH)·CH·CH(OH)·CH(OH)·CH·OH (vgl. S. 815) kann
(Brücke —O— zwischen den beiden CH)

man die Art der Verschiedenheit der beiden Modifikationen durch die Raumformeln:



zu deuten suchen (vgl. BEHREND, ROTH, *A.* **331**, 369; B., *A.* **353**, 106).

α-Glykose wird immer erhalten, wenn sich Glykose aus wäßr. Lösung in der Kälte oder aus siedend gesättigter alkoholischer Lösung ausscheidet (TANRET, *Bl.* [3] **13**, 728). α-Glykose entsteht ferner durch Hydrolyse von α-Methylglykosid oder Maltose mittels Maltase (ARMSTRONG, *Soc.* **83**, 1307) oder durch Hydrolyse des Rohrzuckers mittels Invertase neben d-Fructose (A., *Soc.* **83**, 1308). — Die aus Alkohol oder aus konz. wäßr. Lösung bei 30—35° ausgeschiedene α-Glykose bildet wasserfreie Nadeln oder Säulen (BEHR, *B.* **15**, 1104; vgl. HESSE, *A.* **192**, 172) vom Schmelzpunkt 146°; bei gewöhnlicher Temperatur scheidet sich aus wäßr. Glykose-Lösungen das Hydrat der α-Glykose $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ in zu Warzen vereinigten Täfelchen aus. Die α-Glykose löst sich in 3,1 Tln. Wasser von 0° (TANRET, *Bl.* [3] **33**, 338). Das spezifische Drehungsvermögen in wäßr. Lösung, unmittelbar nach der Auflösung bestimmt, beträgt für eine 5%ige Lösung bei 15°: +109—110° (ROUX, *A. ch.* [7] **30**, 428; *C.* 1905 I, 812; TANRET, *Bl.* [3] **33**, 338). Die wäßr. Lösung der α-Glykose zeigt indessen infolge partieller Umwandlung der α-Glykose in β-Glykose Mutarotation, und das Drehungsvermögen nimmt ab (vgl. DUBRUNFAUT, *C. r.* **23**, 42), bis es bei Erreichung eines Gleichgewichtszustandes zwischen α- und β-Glykose (s. S. 881) bei $[\alpha]_D = +52,3°$ konstant wird. — Bringt man α-Glykose bei 146° zum Schmelzen und setzt man das entstandene amorphe Produkt längere Zeit einer Temperatur von 105° aus, so geht die α-Glykose in β-Glykose über (TANRET, *Bl.* [3] **33**,

[1]) In der Literatur vor 1905 wird die β-Glykose als γ-Glykose bezeichnet.

346). Beim Acetylieren mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin bei 0° liefert α-Glykose fast ausschließlich α-Glykosepentaacetat (BEHREND, ROTH, *A.* 331, 362).

β-Glykose[1]) wird erhalten, wenn man eine konz. Lösung von α-Glykose bei 110° eintrocknet, die Masse dann im gleichen Gewicht kalten Wassers löst und die Lösung rasch mit absolutem Alkohol unter Rühren bis zur Krystallisation versetzt (TANRET, *Bl.* [3] 13, 733). β-Glykose krystallisiert aus der kurze Zeit gekochten Lösung der α-Glykose in der $2^1/_2$-fachen Menge Pyridin in Form einer Pyridin-Verbindung, die ihr Pyridin an der Luft allmählich abgibt (BEHREND, *A.* 353, 107). β-Glykose entsteht ferner aus β-Methylglykosid durch Hydrolyse mittels Emulsins (ARMSTRONG, *Soc.* 83, 1312). — β-Glykose bildet mikroskopische Krystalle, die bei 148—150° unscharf schmelzen (BEHREND, *A.* 353, 108). Sie löst sich in 0,65 Tln. Wasser von 15° (TANRET, *Bl.* [3] 33, 338). Das spezifische Drehungsvermögen der wäßr. Lösung, unmittelbar nach der Auflösung bestimmt, beträgt +19,8° (ROUX, *A. ch.* [7] 30, 429). Die wäßr. Lösung zeigt aber infolge partieller Umwandlung der β-Glykose in α-Glykose Mutarotation, und das Drehungsvermögen steigt, bis es nach Erreichung eines Gleichgewichtszustandes zwischen β- und α-Glykose (s. u.) bei +52,3° konstant wird. Zur Geschwindigkeit dieser Umwandlung der β-Glykose in den Gleichgewichtszustand vgl. ROUX, *A. ch.* [7] 30, 427; *C.* 1905 I, 812. — Unter dem Einfluß selbst geringster Mengen von kaltem Wasser geht die β-Glykose allmählich in α-Glykose über (TANRET, *Bl.* [3] 33, 347). Beim Acetylieren mit Essigsäureanhydrid in kalter Pyridinlösung liefert β-Glykose fast ausschließlich β-Glykosepentaacetat (BEHREND, *A.* 353, 109; vgl. B., ROTH, *A.* 331, 364).

Die einen Gleichgewichtszustand zwischen α- und β-Glykose darstellende Glykose vom konstanten Drehungswert +52,3° wurde früher als eine besondere Modifikation angesehen. Sie wurde in der Literatur vor 1905 als β-Glykose bezeichnet; TANRET (*Bl.* [3] 33, 345) führte dafür die Bezeichnung γ-Glykose ein. Der Gleichgewichtszustand vom konstanten Drehungswert +52,3° entspricht der Zusammensetzung 36,8% α-Glykose und 63,2% β-Glykose (vgl. T., *Bl.* [3] 33, 345). Über das Gleichgewicht von α- und β-Glykose in verschiedenen Solvenzien vgl. LOWRY, *Soc.* 85, 1551.

Physikalische Eigenschaften der d-Glykose.

Vorbemerkung. Die in diesem Abschnitt zusammengestellten Eigenschaften sind, sofern sie für den festen Zustand der Glykose gelten, Eigenschaften der α-Glykose, sofern sie für wäßr. Glykoselösungen gelten, Eigenschaften des Gleichgewichts von α- und β-Glykose (s. o.).

Die aus Wasser bei gewöhnlicher Temperatur sich abscheidenden, 1 Mol. H_2O enthaltenden Krystalle sind monokline Tafeln; die aus Wasser bei etwas erhöhter Temperatur oder aus absolutem Alkohol sich ausscheidenden wasserfreien Krystalle sind rhombische Nadeln (vgl.: BECKE, *M.* 10, 232; GROTH, Chem. Krystallographie, 3. Teil [Leipzig 1910], S. 437). Die wasserhaltige Glykose verliert das Krystallwasser unterhalb 100° unter Schmelzung. Wasserfreie Glykose schmilzt bei 146° (O. SCHMIDT, *A.* 119, 94). Krystallisationsgeschwindigkeit und Krystallüberhitzung bei der Schmelzung: TAMMANN, *Ph. Ch.* 68, 262. Wasserfreie Glykose zeigt D^{25}: 1,544 (SCHOORL, *R.* 22, 41; vgl. BOEDEKER, *J.* 1860, 17).

Glykose schmeckt ungefähr halb so süß wie Rohrzucker (vgl. E. O. v. LIPPMANN, Die Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl. [Braunschweig 1904], S. 264).

100 Tle. Wasser von 17,5° lösen 81,68 Tle. wasserfreie Glykose (ANTHON, *J.* 1860, 507). Wärmetönung beim Lösen von Glykose-Hydrat in Wasser: BROWN, PICKERING, *Soc.* 71, 783.

Spez. Gewicht der gesättigten wäßr. Glykoselösung bei 15°: 1,206 (ANTHON, *Wagners Jahresb. der chem. Technol.* 1859, 359). Spez. Gew. der wäßr. Glykoselösungen bei 15°:

100 Tle. Lösung enthalten Tle. wasserfreier Glykose:	5	10	15	20	25
Spez. Gew.:	1,0200	1,0406	1,0616	1,0831	1,1021

(POHL, *Gm.* IV, 757).

Spez. Gew. von Glykoselösungen bei 17,5°, die in 100 ccm Lösung g Gramm wasserfreier Glykose enthalten (SALOMON, *J. pr.* [2] 28, 96; vgl. TOLLENS, *B.* 9, 1535):

g	spez. Gew.:	g	spez. Gew.:	g	spez. Gew.:
1	1,00375	25	1,0946	45	1,1680
5	1,0192	30	1,1130	50	1,1863
10	1,0381	35	1,1310	55	1,2040
15	1,0571	40	1,1494	60	1,2218.
20	1,0762				

Brechungsvermögen wäßr. Glykose-Lösungen: STOLLE, *C.* 1901 I, 1214.

100 Tle. Alkohol vom spez. Gew. 0,837 lösen bei 17,5° 1,94, bei Siedehitze 21,7 Tle. wasserfreier Glykose (ANTHON, *J.* 1860, 507).

---

[1]) Zur Bezeichnung vgl. die Fußnote auf S. 880.

Die gesättigte Lösung von Glykose in Pyridin enthält bei 26° in 100 Tln. Lösung 7,62 Tle. Glykose (Holty, *C.* 1906 I, 917).

d-Glykose ist rechtsdrehend und zeigt die Erscheinung der Mutarotation (vgl. dazu S. 880 den Abschnitt „Modifikationen der d-Glykose") (Dubrunfaut, *C. r.* 23, 38; Parcus, Tollens, *A.* 257, 164; Schulze, T., *A.* 271, 49). Der Anfangswert der optischen Drehung beträgt für eine 5%ige wäßr. Lösung $[\alpha]_D$: +109,1° (Roux, *A. ch.* [7] 30, 428). Der Drehungswert der Lösung sinkt beim Stehen und wird (für c = ca. 8) bei +52,3° konstant (vgl. J. Meyer, *Ph. Ch.* 62, 73). Über den zeitlichen Verlauf der Drehungsänderung vgl.: Urech, *B.* 17, 1547; 18, 3060; Levy, *Ph. Ch.* 17, 301; Trey, *Ph. Ch.* 18, 193; 22, 424. Der Drehungsendwert ist von der Konzentration der wäßr. Lösungen abhängig (Tollens, *B.* 9, 1531), dagegen wenig abhängig von der Temperatur (vgl. J. Meyer, *Ph. Ch.* 62, 73). Enthalten 100 g Lösung p g wasserhaltiger Glykose, so ist bei 17,0°: $[\alpha]_D$: 47,73° + 0,015534·p + $0,0_33883 \cdot p^2$ und für wasserfreie Glykose: 52,50° + 0,018796 p + $0,00051683 \cdot p^2$ (Tollens, *B.* 17, 2238; vgl. *B.* 9, 487, 1531; Soxhlet, *J. pr.* [2] 21, 253) Für konz. Lösungen gilt die Formel $p = 0,948 \cdot \alpha - 0,0032 \cdot \alpha^2$ bei 20°, wo α den Drehungswinkel für 200 mm Rohrlänge bezeichnet (Landolt, *B.* 21, 199). Eine Lösung mit 18,6211% wasserfreier Glykose hat ein Drehungsvermögen $[\alpha]_D$: 52,85° (Soxhlet, *J. pr.* [2] 21, 253). Umwandlungswärme für den Übergang von α-Glykose in den konstant drehenden Gleichgewichtszustand: Brown, Pickering, *Soc.* 71, 768. Einfluß von Alkalien, Säuren, Salzen und anderen Stoffen auf den zeitlichen Verlauf der Mutarotation: Trey, *Ph. Ch.* 22, 424; Osaka, *Ph. Ch.* 35, 661; *C.* 1909 II, 347; Lowry, *Soc.* 83, 1314; Hudson, *Am. Soc.* 29, 1571; 30, 1569, 1577; durch verdünnte Alkalien (Ammoniak, Soda) wird die Erreichung des Drehungsendwertes sehr stark beschleunigt (vgl. Schulze, Tollens, *A.* 271, 49; Hudson, *Am. Soc.* 29, 1571; 30, 1569). Beeinflussung des Drehungswertes der Glykose durch Zusatz verschiedener inaktiver Verbindungen: Milroy, *Ph. Ch.* 50, 443; Rimbach, Weber, *Ph. Ch.* 51, 473; H. Euler, *B.* 39, 350; Grossmann, *C.* 1905 II, 1624; 1907 I, 25; *B.* 38, 1713; Landini, *R. A. L.* [5] 16 I, 56. Drehungsvermögen der Lösung von Glykose in Aceton: Pribram, *M.* 9, 399; *B.* 21, 2601. Eine Lösung von 1,0808 g wasserfreier Glykose in 24,3696 g Pyridin zeigte nach 3 Stunden $[\alpha]_D$: +127,87°, nach 24 Stunden $[\alpha]_D$: +71,17° (Behrend, Roth, *A.* 331, 361). Für eine Lösung von Glykose in verflüssigtem Ammoniak ist $[\alpha]_D^{20}$: +54,7° (6,94 g in 100 ccm Lösung) (Sherry, *C.* 1908 I, 200). — Absorptionsspektrum von Glykose-Hydrat $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ im Infrarot: Coblentz, *C.* 1907 I, 603.

Osmotischer Druck und Gefrierpunktserniedrigung wäßr. Glykose-Lösungen: Morse, Frazer, Hopkins, *Am.* 36, 1; Mo., Fr., Lovelace, *Am.* 37, 324; Mo., Fr., Rogers, *Am.* 37, 558; Mo., Holland, *Am.* 40, 1. Kompressibilität von krystallisierter und amorpher Glykose: Cowper, Tammann, *Ph. Ch.* 68, 286. Oberflächenspannung wäßr. Glykoselösung: I. Traube, *B.* 42, 2186.

Molekulare Verbrennungswärme: 677,2 Cal. (Berthelot, Recoura, *A. ch.* [6] 13, 308), 673,7 Cal. (Stohmann, Langbein, *J. pr.* [2] 45, 305).

Magnetische Drehung: Perkin, *Soc.* 81, 188. — Dissoziationskonstante bei 0°: $1,8 \cdot 10^{-13}$ (H. Euler, *B.* 39, 350). Salzbildung in 80%igem Alkohol: Euler, af Ugglas, *C.* 1909 II, 1187; *Ph. Ch.* 68, 502. Einfluß auf die Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat durch NaOH: Cohen, *Ph. Ch.* 37, 78. — Elektrocapillare Wirkung: Gouy, *C. r.* 132, 823; *A. ch.* [8] 8, 314.

Chemisches Verhalten der Glykose.

Oberhalb 174° verliert die Glykose Wasser und geht in Glykosan $C_6H_{10}O_5$ (S. 894) und dann in Caramelan $C_{12}H_{18}O_9$ (s. bei Rohrzucker, Syst. No. 4756) über (Gélis, *J.* 1860, 510; 1862, 471).

Einwirkung des elektrischen Gleichstromes auf wäßr. Glykose-Lösung: Neuberg, *Bio. Z.* 17, 288. Einw. der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: Berthelot, *C. r.* 126, 677. Bei der Elektrolyse einer mit H_2SO_4 angesäuerten Lösung von Glykose unter Verwendung von Platinanoden entstehen Kohlenoxyd, Kohlensäure, Ameisensäure, Zuckersäure und Polyoxymethylen (Renard, *A. ch.* [5] 17, 321). Nach Löb (*Bio. Z.* 17, 132; *Z. El. Ch.* 16, 1) spaltet sich Glykose bei der Elektrolyse in schwefelsaurer Lösung an Bleianoden unter Bildung von Formaldehyd, d-Arabinose, Ameisensäure, d-Arabonsäure, Trioxyglutarsäure, Glykonsäure und Zuckersäure; auch bei der elektrolytischen Reduktion an Bleikathoden in verd. Schwefelsäure erleidet Glykose in geringem Umfang Spaltung in Formaldehyd und Pentose (L., *Bio. Z.* 22, 103; *Z. El. Ch.* 16, 1).

Eine alkalische Glykoselösung zersetzt sich bei Luftzutritt an der Sonne in Alkohol, Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure (Duclaux, *Bl.* [2] 47, 385). In saurer oder neutraler Lösung oxydiert sich Glykose nicht an der Luft (Mathews, *C.* 1909 I, 1645). Die Einw. von Ozon auf wäßr. Glykoselösung ist gering (Gorup-Besanez, *A.* 125, 211; Harries, Langheld, *H.* 51, 374); dagegen wird Glykose in alkalischer Lösung durch Ozon vollständig zu Kohlensäure und Ameisensäure oxydiert (Gorup-Besanez, *A.* 125, 211). —

Leitet man in eine wäßr. Glykoselösung Chlor und setzt dann Silberoxyd hinzu, so entsteht Glykonsäure $C_6H_{12}O_7$ (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 155, 123; HERZFELD, *A.* 220, 364). Bei der Oxydation von Glykose durch Brom in wäßr. Lösung treten Glykonsäure und Zuckersäure auf (HLASIWETZ, HABERMANN, *B.* 3, 488; KILIANI, KLEEMANN, *B.* 17, 1298; HERZFELD, *A.* 220, 358, 364). Über den zeitlichen Verlauf der Oxydation durch Brom in saurer und neutraler Lösung siehe BUNZEL, MATHEWS, *Am. Soc.* 31, 464. Glykose wird von Borax-Jodlösung leicht unter Bildung von Glykonsäure oxydiert (ROMIJN, *Fr.* 36, 349). — Oxydiert man Glykose bei Gegenwart von etwas Ferrosulfat mit 1 Mol.-Gew. Wasserstoffsuperoxyd, so entsteht Glykoson (S. 932) neben Ameisensäure, Essigsäure, Tartronsäure (CROSS, BEVAN, SMITH, *Soc.* 73, 463; MORRELL, CROFTS, *Soc.* 75, 788; MORRELL, BELLARS, *Soc.* 87, 280). Wendet man 4 Mol.-Gew. Wasserstoffsuperoxyd an, so entstehen Oxalsäure, Glykolsäure, Glyoxylsäure und Trioxybuttersäure (MORRELL, CROFTS, *Soc.* 83, 1290). Bewirkt man die Oxydation von Glykose in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd oder durch Luftsauerstoff, so entstehen Ameisensäure, Glykolsäure u. a. Produkte (BUCHNER, MEISENHEIMER, SCHADE, *B.* 39, 4217; vgl. SCHADE, *Ph. Ch.* 60, 510; MEISENHEIMER, *B.* 41, 1010 Anm. 1). — Glykose wird von Chlorkalk in heftiger Reaktion zu Kohlensäure und Oxalsäure oxydiert (BRÄUTIGAM, *C.* 1901 II, 680). — Beim Erwärmen von Glykose mit Salpetersäure (D: 1,2) entstehen Zuckersäure und Oxalsäure (KILIANI, *A.* 205, 172). — Glykose vermag mit Kupferoxydsalzen bei Gegenwart einer geeigneten Menge Ätzalkali einen unlöslichen Niederschlag einer Glykosekupferverbindung zu liefern (SALKOWSKI, *Fr.* 12, 98; *H.* 3, 79; WORM-MÜLLER, HAGEN, *C.* 1878, 707; YOSHIMOTO, *H.* 56, 425); bei Gegenwart überschüssigen Alkalis bleibt die Glykosekupferverbindung in Lösung und 1 Mol.-Gew. Glykose vermag so 5 At.-Gew. Kupfer in Lösung zu halten; kocht man die alkalische Lösung auf, so scheidet sich Kupferoxydul aus (FILETI, *B.* 8, 441). Ultraviolette Absorption der Lösung der komplexen Kupfernatriumverbindung: BYK, *Ph. Ch.* 61, 50. Auch durch eine ammoniakalische Kupferoxydlösung, welche kein überschüssiges Ammoniak enthält, kann man Glykose als Kupferverbindung ausfällen; in überschüssigem Ammoniak ist die Glykosekupferverbindung löslich (SJOLLEMA, *Ch. Z.* 21, 739). Beim Kochen mit Wasser und Kupferhydroxyd entstehen: Kohlensäure, Ameisensäure, Glykolsäure, Oxalsäure, Glycerinsäure und Erythronsäure (HABERMANN, HÖNIG, *M.* 3, 651; vgl. dazu REICHARDT, *A.* 127, 147; CLAUS, *A.* 147, 114; *J. pr.* [2] 4. 63; FELSKO, *A.* 149, 356). Die Oxydation von Glykose mit Kupferhydroxyd und Ätznatron liefert CO_2, Ameisensäure, Glykolsäure, dl-Glycerinsäure, dl-Erythronsäure, dl-Threonsäure, d-Glykonsäure und d-Mannonsäure (NEF, *A.* 357, 259). Oxydationsverlauf bei Einw. wäßr. Kupferacetatlösung auf Glykose: Mc LEOD, *Am.* 37, 41. — Glykose scheidet aus ammoniakalischer Silberlösung das Silber als Spiegel ab (Versilberung von Glas). Die Oxydation mit überschüssigem Silberoxyd in kalter, verd. ätzalkalischer Lösung ergibt CO_2, Ameisensäure und Oxalsäure (NEF, *A.* 357, 287; vgl. TOLLENS, *B.* 16, 921); Glykolsäure tritt als Oxydationsprodukt nur auf, wenn Silberoxyd nicht im Überschuß vorhanden ist (NEF, *A.* 357, 287; vgl. KILIANI, *A.* 205, 187, 191). — Mit rotem Quecksilberoxyd und Barytwasser entsteht wesentlich Glykonsäure, neben etwas Ameisensäure und Glykolsäure (HERZFELD, *A.* 245, 32). — Glykose zerfällt beim Kochen mit Bleisuperoxyd und Wasser völlig in CO_2 und Ameisensäure (STÜRENBURG, *A.* 29, 291). Beim Zusammenreiben von 1 Tl. Glykose mit 6 Tln. Bleisuperoxyd tritt Erhitzung bis zur Entzündung ein (BÖTTGER, *A.* 34, 88). — Wird eine wäßr. Glykoselösung zusammen mit einer Selenigsäure- oder Selensäurelösung vorsichtig eingedampft, so bildet sich rotes, amorphes, in CS_2 unlösliches Selen in einem dem kolloidalen ähnlichen Zustande (OECHSNER DE CONINCK, CHAUVENET, *C. r.* 141, 1234). — Bei partieller Oxydation von Glykose mit Chromsäure entstehen komplexe organische Chromoxydverbindungen (EBERLE, D. R. P. 130678; *C.* 1902 I, 1137). — Beim Kochen von Glykose mit Braunstein und verd. Schwefelsäure treten Ameisensäure (HÜNEFELD, *J. pr.* [2] 7, 44), Aldehyd und Acrolein (?) auf (LIEBIG, *A.* 113, 16). Glykose wird durch überschüssige Permanganatlösung namentlich in der Wärme völlig zu CO_2 und H_2O verbrannt. Wendet man weniger $KMnO_4$ an, so entstehen daneben Ameisensäure und Oxalsäure (SMOLKA, *M.* 8, 26). — Oxydation durch alkalische Ferricyankaliumlösung führt zu d-Glykonsäure, CO_2 und Essigsäure (TARUGI, NICCHIOTTI, *G.* 27 II, 131). — Glykose wird im Licht durch Chinon in Glykoson verwandelt (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] 10 I, 95; *B.* 34, 1534).

Bei der Reduktion von Glykose mit Natriumamalgam in wäßr. Lösung entsteht d-Sorbit (MEUNIER, *C. r.* 111, 49; vgl. auch E. FISCHER, *B.* 23, 2133 Anm.). Bei längerem Kochen von Glykose mit Zinkstaub entstehen in geringer Menge Acetol und Butanol-(3)-on-(2) (LÖB, *C.* 1908 II, 1017).

Glykose rötet fuchsinschweflige Säure, wenn auch die Reaktion langsamer als bei gewöhnlichen Aldehyden eintritt (VILLIERS, FAYOLLE, *Bl.* [3] 11, 692). Die Aldehydreaktion mit Benzolsulfhydroxamsäure zeigt Glykose nicht (ANGELI, MARCHETTI, *R. A. L.* [5] 17 II, 363). Glykose liefert durch Anlagerung von $NaHSO_3$ zwei diastereoisomere Verbindungen $(HO)_5C_5H_6\cdot CH(OH)\cdot SO_3Na$ (KERP, BAUR, *C.* 1907 II, 971). Reaktion mit Ammoniak s. S. 884. Reagiert mit Hydroxylamin unter Bildung des Oxims $(HO)_5C_5H_6\cdot CH:N\cdot OH$ (JACOBI, *B.* 24,

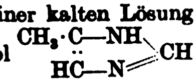
696; WOHL, *B.* 24, 993). Beim Erwärmen von Glykose mit Hydrazinhydrat in Methylalkohol entsteht das Azin $(HO)_5C_5H_6\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_5H_6(OH)_5$ (DAVIDIS, *B.* 29, 2308). Reaktion mit Semicarbazid und mit Phenylhydrazin s. S. 886.

Beim Erhitzen von Glykose mit konz. Salzsäure unter Druck auf 100° entstehen hauptsächlich Huminsubstanzen. Erhitzt man Glykose mit verd. Salzsäure, so entstehen Lävulinsäure und Ameisensäure neben geringeren Mengen Huminsubstanzen (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 19, 2573). Vorstellungen über den Reaktionsverlauf bei der Bildung von Lävulinsäure: ERLENMEYER jun., *J. pr.* [2] 71, 382. Glykose liefert beim Destillieren mit Salzsäure und etwas Eisenchlorid Furfurol (VAN LEERSUM, *B. Ph. P.* 5, 511). Läßt man Glykose mit 4 Tln. Salzsäure (D: 1,19) bei 10—15° stehen, so bildet sich eine Isomaltose $C_{12}H_{22}O_{11}$ (E. FISCHER, *B.* 23, 3689). Durch Eindampfen einer Lösung von Glykose in Salzsäure (D: 1,026) im Vakuum erhielt GRIMAUX (*C. r.* 103, 146) ein Glykosin (künstliches Dextrin) $C_{18}H_{32}O_{16}$; ähnliche Glykosine entstehen neben braunen Farbstoffen und wasserunlöslichen huminartigen Substanzen durch Schmelzen von wasserfreier Glykose mit 1% NH_4Cl (KLATT, *A.* 329, 350). — Glykose verkohlt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure, wobei Kohlenoxyd und Kohlendioxyd entweichen. Wasserfreie Glykose löst sich in kalter konz. Schwefelsäure unter Bildung von Dextrinschwefelsäure. Diese gibt beim Behandeln mit absolutem Alkohol in der Kälte einen Teil der Schwefelsäure, beim Kochen mit absolutem Alkohol alle Schwefelsäure ab, und es entsteht ein Dextrin von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ (vgl.: PELIGOT, *A.* 30, 79; MUSCULUS, MEYER, *Bl.* [2] 35, 368; HÖNIG, SCHUBERT, *M.* 6, 745; 7, 474). Bei der Einw. von 33⅓%iger Schwefelsäure auf Glykose in der Kälte entsteht eine Isomaltose $C_{12}H_{22}O_{11}$ (OST, *Ch. Z.* 20, 761), sowie d-Fructose (OST, *Z. Ang.* 18, 1171). Auch beim Erhitzen von Glykose mit 10 Tln. 2½%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbade entsteht eine Isomaltose (SCHEIBLER, MITTELMEIER, *B.* 24, 304). Bei längerem Kochen von Glykose mit verd. Schwefelsäure entstehen dunkelgefärbte Huminsubstanzen, Ameisensäure und sehr wenig Lävulinsäure (MALAGUTI, *A.* 17, 61; GROTE, TOLLENS, *A.* 206, 229). — Über die Bildung von Kohlensäure bei der Zersetzung von Glykose durch verdünnte Säuren s. BERTHELOT, ANDRÉ, *A. ch.* [7] 11, 150. — Beim Eintropfen von konz. Schwefelsäure in die Lösung der Glykose in konz. Salpetersäure entsteht ein Glykose-Pentanitrat (WILL, LENZE, *B.* 31, 73). — Bindung von CO_2 in Gegenwart von $Ca(OH)_2$: SIEGFRIED, HOWWJANZ, *H.* 59, 389. — Glykose wird beim Erhitzen mit Oxalsäure unter Druck zu 1% in Oxy-methylfurfurol

$$\begin{array}{c} HC\text{———}CH \\ HO\cdot CH_2\cdot \ddot{C}\text{—}O\text{—}\ddot{C}\cdot CHO \end{array}$$

verwandelt (ALBERDA VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *C.* 1909 I, 1509; FENTON, ROBINSON, *Soc.* 95, 1338; BL., *C.* 1910 I, 539).

Bei der Einw. von alkoholischem Ammoniak auf Glykose entsteht Glykosimin $C_6H_{13}O_5N$ (S. 902) (LOBRY DE BRUYN, *R.* 14, 99; STONE, *Am.* 17, 193; vgl. E. FISCHER, LEUCHS, *B.* 35, 3790). Beim Erhitzen von Glykose mit 25%igem wäßr. Ammoniak auf 100° entstehen Pyrazin, Methylpyrazin, 2.6-Dimethylpyrazin und Pyridin (BRANDES, STÖHR, *J. pr.* [2] 54, 486). — Gegenüber Alkalien ist Glykose sehr unbeständig. So verändert sie sich in erheblichem Betrage schon beim Kochen bezw. Eindampfen äußerst schwach alkalischer Lösungen (vgl. BICKEL, *C.* 1899 I, 1168). Wird eine 1%ige Glykoselösung mit ½ Vol. 10%iger Kalilauge 1 Minute gekocht, so reduziert sie nach dem Abkühlen nicht mehr kalte FEHLINGsche Lösung (BENEDICT, *C.* 1907 II, 429). Bei stärkerer Einw. von Alkalien erfolgt Zersetzung unter Braunfärbung; die Bräunung bleibt aus, wenn zugleich durch Lüftung eine oxydierende Wirkung herbeigeführt wird (FRAMM, *C.* 1896 II, 824). Bei Einw. von sehr verd. Alkali [KOH, NaOH, NH_3, $Ca(OH)_2$, MgO, Na_2CO_3, K_2CO_3] erleidet d-Glykose eine Isomerisation, wobei d-Mannose, d-Fructose und wahrscheinlich noch zwei andere (bisher nicht rein erhaltene) Ketosen (Glutose und Pseudofructose) entstehen (LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* 14, 203; 16, 258, 274, 278). Beim Erhitzen von 500 g Glykose mit 500 ccm Wasser und 500 ccm Natronlauge (D: 1,34) auf 96° tritt heftige Reaktion ein, und es entsteht dl-Milchsäure neben wenig Brenzcatechin, Ameisensäure u. a. Produkten (HOPPE-SEYLER, *B.* 4, 346). Milchsäurebildung erfolgt aber auch schon, wenn man Glykose mit 5%iger Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur (im Lichte oder im Dunkeln) stehen läßt (BUCHNER, MEISENHEIMER, *B.* 38, 623; vgl. NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 24, 498). Bei der Zersetzung von Glykose durch annähernd normale Natronlauge bei Zimmertemperatur fanden sich nach monatelangem Stehen im Dunkeln etwa 50—60% dl-Milchsäure, 0,5—2% Ameisensäure, 30—50% eines Gemisches mehrwertiger Oxysäuren von der allgemeinen Formel $(CH_2O)_x$, wobei x = 4, 5 und 6 ist (unter ihnen Saccharinsäure), und wahrscheinlich je etwa 0,5% Alkohol und CO_2 (MEISENHEIMER, *B.* 41, 1009). Auch Tetramethylammoniumhydroxyd vermag eine Spaltung der Glykose unter Milchsäurebildung zu bewirken (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 24, 502). Über das Auftreten von Formaldehyd, Pentose, Acetol und Dimethylketol als Spaltungsprodukte der Glykose unter der Einw. von Natronlauge vgl. LÖB, *Bio. Z.* 20, 519; 23, 22. Beim Erwärmen von Glykose mit verd. Natronlauge und Benzhydrazid entsteht ein Gemisch der Benzoylosazone des Glyoxals und Methylglyoxals (PINKUS, *B.*

31, 33; DAVIDIS, *B.* 29, 2310). Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Gegenwart von verd. Natronlauge wurde Methylglyoxalphenylosazon erhalten (PINKUS, *B.* 31, 36). Beim Eintragen von festem Kali in geschmolzene Glykose entsteht Acetol $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$ (EMMERLING, *C.* 1880, 807; *B.* 16, 837). — Kocht man Glykose mit Kalkhydrat und Wasser, so entsteht Saccharinsäure $C_6H_{10}O_5$ (Syst. No. 248) und etwas Isosaccharinsäure (PELIGOT, *B.* 13, 196; vgl. NEF, *A.* 357, 215, 303; KILIANI, *B.* 41, 165, 469). Beim Destillieren von Glykose mit Kalkhydrat entstehen Phoron und andere Produkte, welche den aus Rohrzucker und Kalkhydrat entstehenden ähneln (LIES-BODART, *A.* 100, 353; vgl. E. FISCHER, LAYCOCK, *B.* 22, 101). Über amorphe (wohl nicht einheitliche) Säuren, welche beim Kochen von Glykose mit Barytwasser entstehen — Saccharumsäure, Glycinsäure, Melassinsäure — s. S. 896. Beim Erhitzen mit Barythydrat im Rohr auf 240° werden Essig-, Ameisen- und Oxalsäure gebildet, sowie in kleiner Menge Brenzcatechin und Protocatechusäure (GAUTHIER, *Bl.* [2] 31, 530). — Erhitzt man Glykose in 20%iger wäßr. Lösung mit 10% ihres Gewichtes Bleioxydhydrat 1 Stunde auf 100°, so erfolgt partielle Umwandlung in Mannose und eine (nicht rein erhaltene) Ketose (Glutose), nicht aber in Fructose (LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* 15, 92; 16, 258, 274). Läßt man eine 4%ige Glykoselösung bei 70° mit 0,8% Bleioxydhydrat stehen, so treten außer Polyoxysäuren und Ameisensäure Formaldehyd, Pentose, Acetol und Dimethylketol als Spaltungsprodukte auf (LÖB, *Bio. Z.* 20, 516; LÖB, PULVERMACHER, *Bio. Z.* 23, 10). — Beim Kochen von Glykose mit Zinkcarbonat entstehen u. a. Acetol und Butanol-(3)-on-(2) (LÖB, *C.* 1908 II, 853). Bei der Einw. einer kalten Lösung von Zinkhydroxyd in Ammoniak entstehen große Mengen α-Methyl-imidazol  und etwas Saccharin (WINDAUS, KNOOP, *B.* 38, 1166); ebenso wirkt NH_3 bei Gegenwart von Alkali- oder Cadmiumhydroxyd (W., K., D. R. P. 183588; *C.* 1907 I, 1648). Bei der Behandlung von Glykose mit Zinkhydroxydammoniak und Acetaldehyd entstehen α.μ-Dimethyl-imidazol und α-Methyl-imidazol (WINDAUS, *B.* 39, 3887; vgl. dazu: SCHADE, *Ph. Ch.* 57, 1 und BUCHNER, MEISENHEIMER, SCHADE, *B.* 39, 4223).

Kondensation von Glykose mit Benzol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure: NASTJUKOW, *C.* 1908 I, 820. — Glykose tritt in Gegenwart von Chlorwasserstoff mit Alkoholen zu „Alkohol-Glykosiden" zusammen (vgl. S. 898 Methylglykoside usw.), welche aus 1 Mol. Zucker und 1 Mol. Alkohol unter Austritt von 1 Mol. H_2O entstanden sind (E. FISCHER, *B.* 26, 2400; 28, 1145). Glykose liefert mit Äthylmercaptan und rauchender Salzsäure Glykosediäthylmercaptal (S. 903) (E. FISCHER, *B.* 28, 673); analog verläuft die Reaktion mit mehrwertigen Mercaptanen (LAWRENCE, *B.* 29, 547). — Glykose reagiert mit Formaldehyd in Gegenwart von Salzsäure und etwas Essigsäure unter Bildung von Methylenglykose $C_7H_{12}O_6$ (S. 896), welche FEHLINGsche Lösung reduziert (TOLLENS, *B.* 32, 2585). Beim Schmelzen von Glykose mit Polyoxymethylen und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure entsteht ein sirupöses Dimethylenderivat und ein krystallinisches Monomethylenderivat, welche beide nicht rein erhalten worden sind und welche FEHLINGsche Lösung nicht reduzieren (LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* 22, 162). Über Produkte, welche beim Zusammenbringen von Glykose mit Acetaldehyd oder anderen Aldehyden in essigsaurer Lösung entstehen, vgl.: H. SCHIFF, *A.* 244, 19; E. FISCHER, *B.* 28, 1147. Glykose reagiert mit Chloral unter Bildung von α- und β-Glykochloralose $C_8H_{11}O_6Cl_3$ (Syst. No. 2735) (HEFFTER, *B.* 22, 1050; HANRIOT, RICHET, *C. r.* 116, 63; HANRIOT, *A. ch.* [8] 18, 467). In Gegenwart von konz. Schwefelsäure reagieren Glykose und Chloral unter Bildung von α-Glykochloralose, Monochloralglykosan $C_8H_9O_5Cl_3$ (S. 896) und Dichloralglykose $C_{10}H_{10}O_6Cl_6$ (S. 896) (MEUNIER, *Bl.* [3] 15, 631). Mit salzsäurehaltigem Aceton liefert Glykose je nach den Versuchsbedingungen Glykosediaceton $C_{12}H_{20}O_6$ oder Glykoseaceton $C_9H_{16}O_6$ (vgl. S. 901) (E. FISCHER, *B.* 28, 1146, 1165, 2496). — Bei der Anlagerung von Blausäure an Glykose entstehen zwei diastereoisomere Glykoheptonsäurenitrile $(HO)_5C_5H_6 \cdot CH(OH) \cdot CN$ (Syst. No. 265) (E. FISCHER, *A.* 270, 64). Glykose wird von Essigsäure für sich in verd. wäßr. Lösung nicht verestert; dagegen scheint Veresterung in Gegenwart von Fermenten zu erfolgen (ACREE, HINKINS, *Am.* 28, 370). Glykose liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid Diacetyl- und Triacetylglykose (Syst. No. 159) (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Bl.* [2] 12, 204), mit einer Mischung von Essigsäureanhydrid, Zinkchlorid und Eisessig Tetraacetylglykose (LAW, *Ch. Z.* 32, 365); beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid (ERWIG, KÖNIGS, *B.* 22, 1464), sowie beim Acetylieren mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin bei 0° (BEHREND, ROTH, *A.* 331, 362) entsteht α-Pentaacetylglykose, während beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (FRANCHIMONT, *B.* 12, 1940; *R.* 11, 106; HERZFELD, *B.* 13, 266) β-Pentaacetylglykose gebildet wird. Beim Schütteln mit 5 Mol.-Gew. Acetylchlorid entsteht β-Acetochlorglykose (COLLEY, *A. ch.* [4] 21, 365; RYAN, *Soc.* 75, 1055); 20 Mol.-Gew. Acetylchlorid erzeugen α-Pentaacetylglykose (RYAN, *Soc.* 75, 1055; SKRAUP, KREMANN, *M.* 22, 377). Acetylbromid liefert β-Acetobromglykose (KÖNIGS, E. KNORR, *C.* 1900 II, 179; *B.* 34, 961). Mit Phenylisocyanat in Gegenwart von Pyridin entsteht ein Pentakis-carbanilsäurederivat

$C_6H_7O(O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_5$ (Maquenne, Goodwin, *Bl.* [3] 31, 432). Glykose liefert mit Harnstoff Glykoseureid $C_7H_{14}O_6N_2$ (Syst. No. 205) (Schoorl, *R.* 22, 35, 70); analoge Verbindungen entstehen mit substituierten Harnstoffen, die noch eine $H_2N \cdot CO$-Gruppe enthalten (Sch., *R.* 22, 64). Glykose bildet mit Guanidin die Verbindung $3C_6H_{12}O_6 + 2CH_5N_3$ (s. bei Guanidin, Syst. No. 207), wenn beide Komponenten, in Alkohol gelöst, zusammengegeben werden. In der wäßr. Lösung dieser Substanz, welche in $^1/_2$ n-Lösung zu 71°/₀ dissoziiert ist, wird Glykose wie unter dem Einfluß von Alkali in Fructose und Mannose verwandelt, bis Gleichgewicht zwischen den drei Zuckern eintritt (Morrell, Bellars, *C.* 1905 II, 402; *Soc.* 91, 1011, 1021). Glykose reagiert mit Semicarbazid in Alkohol unter Bildung des Semicarbazons $(HO)_5C_5H_6 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (Breuer, *B.* 31, 2199 Anm.). Kombination von Glykose mit Weinsäure und Citronensäure: Berthelot, *A. ch.* [3] 54, 78, 81. — Glykose verbindet sich mit Anilin unter Wasseraustritt zu Glykoseanilid $C_{12}H_{17}O_5N$ (Syst. No. 1604) (H. Schiff, *A.* 154, 30). Reagiert mit Phenylhydrazin in kalter wäßr. Lösung unter Bildung von d-Glykosephenylhydrazon $C_{12}H_{18}O_5N_2$; beim Erwärmen mit einer schwach essigsauren Lösung von Phenylhydrazin aber entsteht das d-Phenyl-glykosazon $C_{18}H_{22}O_4N_4$, das sich in gleicher Weise auch aus d-Mannose und d-Fructose bildet (E. Fischer, *B.* 17, 580; 20, 821). Glykose liefert mit p-Nitrophenylhydrazin zwei stereoisomere p-Nitrophenylhydrazone, je nachdem man in alkoh. oder essigsaurer Lösung kondensiert (van Ekenstein, Blanksma, *R.* 22, 436). Reagiert weder in alkoh. noch in essigsäurehaltiger Lösung mit symm. Acetylphenylhydrazin (Ad. Hofmann, *A.* 366, 286).

Enzymatische bezw. biochemische Umwandlungen der Glykose.

Verschiedene Mikroorganismen bezw. durch deren Lebenstätigkeit erzeugte Stoffe — Enzyme — sind befähigt, die Glykose in charakteristischer Weise zu verändern, wobei Abbau des Glykosemoleküls zu kohlenstoffärmeren Verbindungen, Oxydation unter Erhaltung der Kohlenstoffkette oder Aufbau von Disacchariden und höheren Polysacchariden aus Glykosemolekülen bewirkt werden kann.

Von den enzymatischen Abbau-Prozessen der Glykose ist am wichtigsten die durch den Hefepilz bezw. durch die von diesem erzeugte Zymase (Syst. No. 4857) bewirkte alkoholische Gärung (S. 293) der Glykose. Im wesentlichen — bis zu ca. 95°/₀ — erleidet die Glykose hierbei einen Zerfall in Alkohol und Kohlensäure, wobei jedoch in geringem Betrage regelmäßig mannigfache Nebenprodukte auftreten. Zusammenstellung von Literatur über den Verlauf der alkoholischen Gärung s. S. 816. Auch durch einige Schimmelpilze (z. B. Mucor mucedo und racemosus) und Spaltpilze kann Glykose unter Alkoholbildung vergoren werden.

Ausführliche Angaben über die alkoholische Gärung der Glykose findet man in: E. O. v. Lippmann, Die Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl. [Braunschweig 1904], S. 374—409 und S. 1889—1892; ferner in: Adolf Mayer, Die Gärungschemie, neubearbeitet von Jakob Meisenheimer [Heidelberg 1906], S. 22—189. Nachzutragen sind folgende Angaben:

Glykose wird durch lebende Hefe sowie durch Zymase ebenso schnell vergoren wie d-Fructose (Slator, *Soc.* 93, 219). Quantitativer Verlauf der Hefegärung: Slator, *Soc.* 89, 128.

Unter der Einw. von Milchsäurebakterien (z. B. Bacillus lactis acidi) bezw. von Enzymen, welche von diesen Bakterien erzeugt werden, erleidet Glykose die Milchsäuregärung (vgl. dazu inaktive, d- und l-Milchsäure, Syst. No. 221), bei welcher im wesentlichen — bis zu 98°/₀ — 1 Mol. Glykose in zwei Mol. Milchsäure gespalten wird.

Ausführliche Angaben über die Milchsäuregärung der Glykose findet man in: E. O. v. Lippmann, Die Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl. [Braunschweig 1904], S. 409—418 und S. 1892 bis 1894. Nachzutragen sind folgende Angaben:

Durch Yoghourtferment wird Glykose in gleiche Mengen von d- und l-Milchsäure und geringe Mengen von Bernsteinsäure, Ameisensäure und Essigsäure gespalten (Bertrand, Duchacek, *C. r.* 148, 1338; *Bio. Z.* 20, 112). Auftreten von Butylenglykol $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ und von Methylacetylcarbinol unter den Abbauprodukten der Glykose bei der Einw. des Bacillus lactis aerogenes (Escherich): Harden, Walpole, *C.* 1906 I, 1560. Milchsäurebildung und weiterer Abbau der Glykose durch die Enzyme aus tierischen Organen: Stoklasa, *B.* 38, 669.

Läßt man in Milchsäuregärung befindliche Glykoselösung unter Zusatz von überschüssigem Natrium-, Calcium- oder Zinkcarbonat oder unter zeitweiliger vollständiger Neutralisation noch längere Zeit bei 30—40° stehen, so erfolgt bakterielle Umwandlung der Milchsäure in Buttersäure. Man kann aber die Buttersäuregärung (vgl. dazu Buttersäure, Syst. No. 162) auch direkt durch besondere Buttersäurebakterien (z. B. Bacillus butylicus, Clostridium, Granulobacter) einleiten.

Näheres über Buttersäuregärung siehe in: E. O. v. LIPPMANN, Die Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl. [Braunschweig 1904], S. 418—423 und S. 1894. Nachzutragen sind folgende Angaben:

100 g Glykose liefern bei der Vergärung mit Bacillus butylicus FITZ 0,7 g n-Butylalkohol, 2,8 g Äthylalkohol, 48,1 g Kohlensäure, 1,6 g Wasserstoff, 3,4 g Ameisensäure, 26,0 g Buttersäure, 7,5 g Essigsäure und 10,0 g Milchsäure (BUCHNER, MEISENHEIMER, *B.* 41, 1412). Glykose wird durch Blumenerde oder das in derselben enthaltene Buttersäurebacterium in Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoff gespalten (EFFRONT, *C. r.* 148, 239).

Verschiedene Essigsäurebakterien sind imstande, Glykose unter Bildung von Essigsäure zu vergären. Vgl. E. O. v. LIPPMANN, Die Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl. [Braunschweig 1904], S. 430.

Manche Schimmelpilze, z. B. Citromyceten, vergären Glykose unter Bildung von Citronensäure. Vgl. E. O. v. LIPPMANN, Die Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl. [Braunschweig 1904], S. 432.

Die Spaltpilze Micrococcus oblongus, Bacterium xylinum, Bacterium aceti u. a. vermögen Glykose zu Glykonsäure zu oxydieren. Vgl. E. O. v. LIPPMANN, Die Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl. [Braunschweig 1904], S. 431.

Unter der Einw. von Maltase auf Glykose entsteht das Disaccharid Revertose $C_{12}H_{22}O_{11}$ und ein anderes Disaccharid $C_{12}H_{22}O_{11}$ (vielleicht Maltose) (HILL, *Soc.* 73, 649; 83, 578; *B.* 34, 1380; EMMERLING, *B.* 34, 601, 2206; ARMSTRONG, *C.* 1905 II, 1806).

Durch den Spaltpilz Leuconostoc mesenterioides wird Glykose in schleimige Gärung versetzt, wobei ein gelatinöses Dextran entsteht. Näheres über die schleimige Gärung s. in E. O. v. LIPPMANN, Die Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl. [Braunschweig 1904], S. 423—430.

Assimilation von d-Glykose durch Pflanzen: MAZÉ, PERRIER, *C. r.* 139, 470; BOKORNY, *C.* 1909 I, 89.

Verwendung.

Stärkezucker, dessen Hauptbestandteil Glykose ist (vgl. S. 880), findet Verwendung bei der Herstellung von Bieren, Likören, Konditoreiwaren, Marmeladen usw.

Vorschlag zur Verwendung von Glykose und ihren Säurederivaten für Herstellung celluloidartiger Massen: Rhein. Gummi- und Celluloid-Fabr., D. R. P. 140263, 140855; *C.* 1903 I, 905, 941.

Analytisches.

Nachweis der Glykose. Die vielen für den Nachweis der Glykose in Betracht kommenden Methoden beruhen nicht auf speziellen Reaktionen der Glykose, sondern auf Reaktionen, die auch von anderen Zuckern, den Zuckern nahestehenden Alkoholen, Aldehyden usw. gezeigt werden. Der positive Ausfall einer solchen Reaktion gilt daher als Glykosenachweis nur unter der Einschränkung, daß die Abwesenheit störender anderer Verbindungen feststeht.

1. Reduktionsmethoden, d. h. Methoden, welche auf dem Reduktionsvermögen von Zuckern gegenüber anderen Verbindungen, besonders gegenüber Schwermetallsalzen in alkalischer Lösung beruhen.

a) Man versetzt die zu prüfende Lösung mit überschüssiger Kalilauge, fügt tropfenweise Kupfersulfat-Lösung hinzu, solange das ausfallende Kupferhydroxyd sich beim Schütteln wieder auflöst und erhitzt dann zum Sieden. Bei Gegenwart von Glykose scheidet sich Kupferoxydul als gelber oder roter Niederschlag aus (Trommersche Probe) (TROMMER, *A.* 39, 361; vgl. dazu HAMMARSTEN, *H.* 50, 41).

Zweckmäßig ist es, die Prüfung auf Glykose mit „FEHLINGscher Lösung" auszuführen. BENEDICT (*C.* 1907 II, 430) empfiehlt folgende Zusammensetzung einer solchen. Man bereitet erstens eine wäßr. Lösung von 69,3 g krystallisiertem Kupfersulfat in 1 Liter, zweitens eine wäßr. Lösung von 346 g Seignettesalz und 200 g wasserfreier Soda in 1 Liter. Beim Gebrauch sind gleiche Volume beider Lösungen zu mischen und die Mischung mit dem gleichen Vol. Wasser zu verdünnen. Mit dieser Lösung läßt sich Glykose noch in Lösungen von 0,00005°/₀ nachweisen.

Ferner empfiehlt BENEDICT (*C.* 1909 I, 1439) an Stelle der FEHLINGschen Lösung eine wäßr. Lösung von 17,3 g kryst. Kupfersulfat, 17,3 g Natriumcitrat und 100 g wasserfreier Soda in 1 Liter.

Herstellung einer zum Nachweis von Glykose in der Kälte dienenden alkalischen Kupferlösung: GAWALOWSKI, *C.* 1903 II, 1260.

Ein von SIMROCK (*C.* 1906 II, 717) empfohlenes, in fertigem Zustande haltbares Reagens auf Glykose im Harn besteht aus 2 g $CuSO_4$, 15 g Wasser, 15 g Glycerin und 150 g 5%/₀iger Kalilauge.

Anwendung eines aus Kupfersulfat, Natriumlactat und Natronlauge bereiteten Reagens an Stelle von FEHLINGscher Lösung: CARREZ, *C.* 1909 II, 1699.

Um Glykose neben Dextrin, Gummi, Saccharose und Lactose nachzuweisen, benutzt BARFOED (*Fr.* 12, 27) eine Lösung von 1 Tl. kryst. Kupferacetat in 15 Tln. Wasser, welche bis zum Gehalt von 1% mit freier Essigsäure versetzt ist. Man fügt einige Tropfen dieser Lösung zu der zu prüfenden Flüssigkeit und kocht einen Augenblick auf. Ein sofort oder nach einigen Stunden sich bildender roter Niederschlag zeigt die Gegenwart von Glykose an. Unterscheidung der Glykose von Maltose, Lactose und Saccharose mittels BARFOEDscher saurer Kupferacetatlösung: HINKEL, SHERMAN, *Am. Soc.* 29, 1744.

Die Anwesenheit von Alkoholen wirkt störend auf den Glykosenachweis, da sie bei Gegenwart einer Spur Säure Bildung von Glykoseäthern veranlassen, welche kein Reduktionsvermögen besitzen (TALON, *C.* 1906 II, 714).

b) Erhitzt man eine Glykose enthaltende Flüssigkeit mit einer alkalischen Lösung von Quecksilbercyanid, so entsteht ein grauer Niederschlag von metallischem Quecksilber (LIEBIG, *A.* 153, 153; KNAPP, *A.* 154, 252).

c) Kocht man Glykose mit Sodalösung und setzt etwas basisches Wismutnitrat hinzu, so erfolgt eine Ausscheidung von schwarzem Wismut (BÖTTGER, *J.* 1857, 609; vgl. FRANQUI, VAN DE VYVERE, *Fr.* 5, 263; BRUECKE, *Fr.* 15, 101). Zum Nachweis der Glykose im Harn verwendet man zweckmäßig die Almén-Nylandersche Lösung, welche durch Lösen von 2 g basisch salpetersaurem Wismut und 4 g Seignettesalz in 100 g Natronlauge von 8% Na_2O-Gehalt und Abfiltrieren des Ungelösten bereitet wird. Man versetzt den zu prüfenden Harn mit $^1/_{10}$ seines Volums an Reagens und kocht (NYLANDER, *H.* 8, 177; *Fr.* 23, 440; HAMMARSTEN, *H.* 50, 36). Nach RUSTING (*C.* 1907 II, 1759) fügt man zu 10 ccm Harn 1 ccm ALMÉN-NYLANDERsches Reagens und 2 Tropfen einer 5%igen $PtCl_4$-Lösung und erwärmt im siedenden Wasserbade; bei Gegenwart von Zucker entsteht ein schwarzer Niederschlag.

d) Nach TOLLENS (*B.* 15, 1635, 1829) kann man Glykose durch Erzeugung eines Silberspiegels nachweisen. Zur Herstellung des Reagens löst man 3 g Silbernitrat in 30 g Ammoniak (D: 0,923) (die Lösung ist im Dunkeln aufzubewahren), ferner 3 g Ätznatron in 30 g Wasser. Vor dem Gebrauch mischt man gleiche Volume beider Lösungen. Eine 0,01%ige Glykoselösung gibt mit einigen Tropfen des Reagens bei 1—2-stündigem Stehen einen Silberspiegel.

e) Anwendung von Nickel- oder Kobalt-Lösungen statt FEHLINGscher Lösung zum Nachweis: SOLLMANN, *C.* 1901 I, 1245.

f) Nachweis von Glykose im Harn durch Bildung von Indigo beim Erwärmen mit einer alkalischen Lösung von o-Nitrophenylpropiolsäure: WEITBRECHT, *C.* 1909 I, 225; BOTTER, *C.* 1909 II, 1280.

g) Eine durch Soda schwach alkalisch gemachte Indigocarminlösung wird beim Kochen mit Glykose entfärbt (MULDER, *Fr.* 1, 96). Die Reaktion ist weniger empfindlich als jene mit FEHLINGscher Lösung (NEUBAUER, *Fr.* 1, 378).

h) Erwärmt man eine mit etwas Natron versetzte Glykoselösung auf 90°, gibt ein paar Tropfen Pikrinsäurelösung (1:250) hinzu und erhitzt zum Kochen, so entsteht eine rote Färbung (Bildung von Pikraminsäure) (BRAUN, *Fr.* 4, 187). Fructose und Lactose geben die gleiche Reaktion, nicht aber Saccharose und Mannit.

2. Nachweis mittels aromatischer Hydrazine.

a) Eine wäßr. Glykoselösung scheidet beim Erwärmen mit einer schwach essigsauren Lösung von Phenylhydrazin das in Wasser fast unlösliche Phenylglykosazon aus („Osazonprobe") (E. FISCHER, *B.* 17, 580). Einfluß der Verdünnung und der Gegenwart anderer Zucker auf die Osazonprobe: SHERMAN, WILLIAMS, *Am. Soc.* 28, 629. Die Osazonprobe ist besonders geeignet zum Nachweis von Glykose im Harn. Man stellt 10 ccm Harn mit 2 Messerspitzen voll salzsaurem Phenylhydrazin und 3 Messerspitzen Natriumacetat 1 Stunde lang ins Wasserbad und untersucht den erhaltenen Niederschlag unter dem Mikroskop; bei Gegenwart von Glykose entdeckt man dann die gelben Nadeln des Phenylglykosazons (F: 205°) (HIRSCHL, *H.* 14, 383; vgl. v. JAKSCH, *Fr.* 24, 478; GROCCO, *Fr.* 24, 478). Zum Nachweis im Harn mittels Phenylhydrazins vgl. auch: RIEGLER, *C.* 1903 II, 149; RANK, *C.* 1906 I, 98; PORCHER, *C.* 1906 II, 1362; SALKOWSKI, *C.* 1906 II, 1852; OTTO, *C.* 1908 II, 351.

b) Charakteristisch ist auch das Diphenylhydrazon, das sich bei 2-stündigem Kochen (oder 2—3-tägigem Stehen) von Glykose mit Diphenylhydrazin und Alkohol bildet; man fällt das Hydrazon durch Äther (STAHEL, *A.* 258, 245).

c) Nachweis von Glykose neben anderen Zuckerarten durch Überführung in Glykose-p-brombenzoylhydrazon mit Hilfe von p-Brombenzoylhydrazin: KENDALL, SHERMAN, *Am. Soc.* **30**, 1453.

3. Nachweis durch p-Diazobenzolsulfonsäure in Gegenwart von Natriumamalgam. Eine mit etwas Natriumamalgam versetzte alkalische Lösung von p-Diazobenzolsulfonsäure wird durch Glykose ebenso rot gefärbt wie durch Aldehyde (PENZOLDT, E. FISCHER, *B.* **16**, 657; GRIESS, *B.* **21**, 1832). Absorptionsspektrum dieser roten Lösung: PETRI, *H.* **8**, 293.

4. Nachweis durch Benzoylchlorid und Natronlauge. Schüttelt man eine Glykoselösung mit Benzoylchlorid und Natronlauge, so scheiden sich Benzoesäureester der Glykose als flockiger weißer Niederschlag aus (BAUMANN, *B.* **19**, 3219).

5. Nachweis durch Umwandlung mittels der Halogenwasserstoffsäuren.
a) Glykose und ebenso alle anderen Hexosen liefern bei längerem Erhitzen mit ca. 20%-iger Salzsäure im siedenden Wasserbade neben Huminsubstanzen Lävulinsäure, welche durch Äther extrahiert und als Silbersalz identifiziert werden kann (WEHMER, TOLLENS, *A.* **243**, 314).
b) Erhitzt man eine auf die Anwesenheit von Hexosen zu prüfende Substanz nach dem Anfeuchten mit Wasser mit 1—2 Tropfen Phosphortribromid langsam auf 90—100° bis zur Dunkelfärbung, kühlt ab, rührt mit Alkohol und einigen Tropfen Malonester an, macht mit KOH alkalisch und verdünnt mit viel Wasser, so tritt bei Gegenwart von Hexosen eine blaue Fluorescenz auf. (Die Reaktion beruht auf der Bildung von Brommethyl-furfurol, welches mit Malonester ein fluorescierendes Kondensationsprodukt liefert.) (FENTON, *C.* **1907** II, 849.)

6. Nachweis durch Oxydation zu Zuckersäure mittels Salpetersäure. Beim Eindampfen von Glykose mit ca. 7 Tln. Salpetersäure (D: 1,15) zum Sirup bildet sich Zuckersäure, welche als saures Kaliumsalz abgeschieden werden kann (GANS, TOLLENS, *A.* **249**, 218). Außer Glykose und glykosehaltigen Verbindungen liefern auch Glykonsäure, Glykuronsäure, Gulose und Gulonsäure bei der Oxydation Zuckersäure (vgl. E. FISCHER, PILOTY, *B.* **24**, 522, 527).

7. Farbenreaktionen der Glykose (s. auch 1f, 1h, 3, 5b).
a) Eine Lösung von Glykose färbt sich beim Erwärmen mit Alkalien gelb bis braun.
b) Reaktion mit α-Naphthol und Schwefelsäure (Molisch-Udranskysche Reaktion). Man übergießt $^1/_2$—1 ccm der Glykoselösung mit 2 Tropfen einer 15—20%-igen alkoholischen α-Naphthollösung, schüttelt und gießt das einfache bis doppelte Volum konz. Schwefelsäure hinzu und schüttelt um. Die Lösung färbt sich dann tiefviolett. Empfindliche Reaktion, die auch mit Saccharose, Fructose, Lactose und Maltose eintritt, nicht aber mit Inosit, Mannit, Melampyrit und Quercit. Glykoside zeigen die Reaktion nach einiger Zeit, weil die Schwefelsäure aus ihnen Glykose abspaltet, und daher auch Stärke, Dextrin, Cellulose usw. (MOLISCH, *M.* **7**, 198; VON UDRANSKY, *H.* **12**, 387). Über Versuche, verschiedene Zucker durch ihr Verhalten bei der MOLISCH-UDRANSKYschen Reaktion zu unterscheiden vgl.: PINOFF, *B.* **38**, 3308; SCHOORL, VAN KALMTHOUT, *B.* **39**, 280.
c) Versetzt man eine Glykoselösung mit zwei Tropfen einer 15—20%igen alkoholischen Thymollösung und dann mit überschüssiger konz. Schwefelsäure, so färbt sich die Lösung zinnober-rubin-carminrot und, nach dem Verdünnen mit Wasser, carminrot (MOLISCH, *M.* **7**, 201). Die Reaktion tritt in denselben Fällen wie die mit α-Naphthol auf.
d) Glykose gibt mit Naphthoresorcin und Salzsäure einen Niederschlag, dessen alkoholische Lösung grün fluoresciert und einen Streifen im Grün aufweist (TOLLENS, ROBIVE, *B.* **41**, 1786; *C.* **1908** II, 447).
e) Mit Campher und konz. Schwefelsäure gibt Glykose eine rosenrote Farbenreaktion (NEITZEL, *Fr.* **35**, 589).
f) Beim Erwärmen von Glykose mit Skatol und konz. Salzsäure entsteht eine beständige violette Färbung, mit Indol und konz. Salzsäure eine braunrote Färbung (WEEHUIZEN, *C.* **1907** I, 134).
g) Versetzt man eine Glykoselösung mit etwas Bleizucker-Lösung und dann tropfenweise mit Ammoniak, so entsteht ein Niederschlag, der sich beim Kochen rot färbt (RUBNER, *Fr.* **24**, 477, 603; vgl. dazu WÖHLK, *Fr.* **43**, 678 Anm.).

8. Nachweis durch Gärung. Über den Nachweis von Glykose im Harn durch die Gärungsprobe vgl. E. SALKOWSKI, *C.* **1905** II, 1744.

Kritik verschiedener für den Nachweis der Glykose vorgeschlagenen Methoden: GUILLAUME-GENTIL, *C.* **1893** II, 338; PFLÜGER, SCHÖNDORFF, WENZEL, *C.* **1905** I, 110; PFLÜGER, *C.* **1906** I, 974; **1907** I, 590, 1079; HAMMARSTEN, *H.* **50**, 36; **1907** I, 1079.

Quantitative Bestimmung der Glykose.

1. Reduktionsmethoden.

a) Methoden, welche auf der Reduktion von Kupferoxyd durch Glykose beruhen.

α) Volumetrische Methoden.

Die Reaktion welche sich vollzieht, wenn Kupferoxyd in siedender alkalischer Lösung durch Glykose zu Kupferoxydul reduziert wird, ist kein durch eine einfache Gleichung auszudrückender chemischer Vorgang, wie ja Glykose schon durch Alkali allein in mannigfacher Weise zersetzt werden kann. Zwischen der Menge der vorhandenen Glykose und derjenigen des durch sie reduzierbaren Kupferoxyds besteht daher auch kein konstantes Verhältnis; dieses Verhältnis (ungefähr 1 Mol. Glykose : 5 Mol. CuO) ist vielmehr von der Konzentration der benutzten Lösungen sowie von der Größe des Überschusses an Kupferoxyd etwas abhängig.

Arbeitet man mit einer FEHLINGschen Lösung, welche durch Vermischen einer wäßr. Lösung von 34,639 g krystallisiertem lufttrocknem Kupfervitriol, gelöst zu 500 ccm, mit dem gleichen Volum einer wäßr. Lösung von 173 g Seignettesalz und 51,6 g NaOH, gelöst zu 500 ccm, erhalten wird, so reduziert 0,5 g wasserfreier Glykose in 1%iger wäßr. Lösung 105,3 ccm unverdünnter FEHLINGscher Lösung und 0,5 g wasserfreier Glykose in 1%iger wäßr. Lösung 101,2 ccm FEHLINGscher Lösung, zu welcher 4 Volumen Wasser gesetzt worden sind; oder anders ausgedrückt: es reduziert 1 Mol. wasserfreier Glykose in 1%iger wäßr. Lösung 5,26 Mol Kupferoxyd aus unverdünnter FEHLINGscher Lösung und 5,055 Mol CuO bei Anwendung von mit 4 Volumen Wasser verdünnter FEHLINGscher Lösung (SOXHLET, *J. pr.* [2] 21, 255). Um daher zu übereinstimmenden Resultaten zu gelangen, muß man stets möglichst die gleiche Konzentration einhalten. Die Lösung der Glykose sei eine etwa 1%ige.

Nachdem man durch Vorversuch ermittelt hat, wie weit die zu untersuchende Lösung zu verdünnen ist, damit sie etwa 1% Glykose enthalte, mischt man je 25 ccm Kupfervitriollösung und frisch bereitete alkalische Seignettesalzlösung (s. o.), gibt ca. 23 ccm der etwa 1%igen Glykoselösung hinzu, kocht zwei Minuten lang und filtriert durch ein großes Faltenfilter. Das Filtrat wird mit Essigsäure angesäuert und mit Ferrocyankalium auf Kupfer geprüft. Der Versuch wird nun so oft — unter Variierung der zugefügten Menge Glykoselösung in immer engeren Grenzen — wiederholt, bis bei einem Versuche ein kupferfreies, bei dem anderen ein eben noch kupferhaltiges Filtrat resultiert (SOXHLET, *J. pr.* [2] 21, 230, 254; vgl. GRUBE in ABDERHALDENs Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II [Berlin und Wien 1910], S. 169).

Nach WATTS, TEMPANY (*C.* 1908 I, 1576) kann man durch Anwendung größerer Mengen Alkali FEHLINGsche Lösungen herstellen, welche sich auch in fertig gemischtem Zustande monatelang halten.

Zur Vermeidu g der Rückoxydation des gebildeten Kupferoxyduls durch den Luftsauerstoff führt LAMI (*C.* 1907 I, 842) die Titration in einer Kohlensäureatmosphäre aus, was durch Zusatz von Ammoniumcarbonatlösung zur FEHLINGschen Lösung erreicht wird.

Als Indicator zur Erkennung des Endpunktes der Reduktion wurden vorgeschlagen: Natriumsulfid (Bildung von schwarzem CuS) von BEULAYGUE, *C. r.* 138, 51; festes Kaliumbromid und etwas konz. Schwefelsäure (Bildung von violettem Kupferbromid) von BERTI, *C.* 1904 II, 1433; Ferrothiocyanat (Bildung von rotem Ferrithiocyanat) von LING, RENDLE, *C.* 1905 II, 275 und LING, JONES, *C.* 1908 II, 101; Formaldoxim (Violettfärbung mit alkalischer Cuprilösung) von GRIGGI, *C.* 1904 II, 1169.

Zur leichteren Erkennung des Endpunktes der Reduktion benutzt LAVALLE (*B.* 38, 2170; *Ch. Z.* 30, 17, 1301) eine FEHLINGsche Lösung, welche mit so viel überschüssigem Alkali versetzt ist, daß alles Kupferoxydul gelöst bleibt und so schließlich eine völlig farblose Flüssigkeit entsteht. Zum gleichen Zweck wurde von PAVY (*Chem. N.* 39, 77) eine mit überschüssigem Ammoniak versetzte FEHLINGsche Lösung angewandt.

CAUSSE und BONNANS (vgl. REPITON, *C.* 1907 II, 1021) gaben folgendes Verfahren an: Man bereitet die FEHLINGsche Lösung durch Vermischen einer Lösung von 45—48 g krystallisiertem Kupfervitriol in 500 ccm mit einer Lösung von 136 g NaOH, 80 g KOH und 105 g Weinsäure in 500 ccm. Man gibt zu 5 ccm FEHLINGscher Lösung 0,2 g Ferrocyankalium und fügt unter beständigem Kochen 1%ige Glykoselösung tropfenweise bis zum Eintreten einer goldgelben Färbung hinzu. Abhängigkeit der Resultate von der Dauer der Bestimmung: MAILLARD, *C.* 1909 II, 1821.

Für die Glykosebestimmung in zuckerarmen Harnen empfiehlt BILINSKI (*M.* 26, 133), den Harn zunächst durch Urannitrat zu klären und bei der Titration zu der FEHLINGschen Lösung noch einige Tropfen Urannitratlösung hinzuzusetzen. Es wird beim Zusatz von Harn dann zunächst alles Kupferoxyd reduziert; ist dieser Punkt erreicht, so wird durch den geringsten weiteren Zusatz von Zuckerharn auch das Urannitrat reduziert, wodurch das ausgefällte Kupferoxydul, je nachdem es Hydrat oder Anhydrid ist, eine grüne oder bräunliche Färbung annimmt.

Nach K. LEHMANN (*C.* 1897 II, 233) verwendet man zur Bestimmung einen Überschuß von FEHLINGscher Lösung und titriert nach vollendeter Reduktion das noch vorhandene Kupferoxyd jodometrisch zurück; hierzu vgl. auch: RIEGLER, *Fr.* 37, 22, 443; MAQUENNE, *Bl.* [3] 19, 926; SCHOORL, *Z. Ang.* 1899, 633; RUPP, F. LEHMANN, *Ar.* 247, 516. Das überschüssige Kupferoxyd kann man auch auf andere Weise bestimmen. CONTI (*C.* 1907 II, 1359) verwendet hierfür eine Lösung von Cyankalium, welches die alkalischen Lösungen von Cuprisalzen unter Bildung des Cuprodoppelsalzes CuCN+2KCN entfärbt. HEGLAND (*C.* 1904 I, 840) führt die Rücktitration in essigsaurer Lösung mit Ferrocyankalium aus. RIEGLER (*C.* 1896 II, 602; 1897 I, 774) fügt nach beendeter Reduktion eine Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin hinzu, welches von FEHLINGscher Lösung unter Entstehung von Kupferoxydul, Benzol und Stickstoff zersetzt wird, und bestimmt die Menge des entwickelten Stickstoffs volumetrisch. LEY, DICKGANS (*C.* 1903 II, 772) filtrieren nach beendeter Reduktion das Kupferoxydul ab, fällen im Filtrat das Kupferoxyd durch eine bekannte Menge Ferricyankalium und Salzsäure aus, filtrieren wieder und bestimmen nun das noch vorhandene Ferricyankalium durch Jodkalium und Thiosulfat.

BANG (*C.* 1907 I, 375) verwendet zur Glykosebestimmung eine Kupferlösung, welche im Liter 12,5 g krystallisiertes Kupfersulfat, 250 g K_2CO_3, 50 g $KHCO_3$ und 200 g Rhodankalium enthält. Beim Kochen mit der Glykoselösung wird dann das gebildete Kupferoxydul als Cuprorhodanid ausgefällt. Zur Bestimmung des noch vorhandenen überschüssigen Kupferoxyds wird dann mit einer Lösung, welche im Liter 3,275 g Hydroxylaminsulfat und 100 g KCNS enthält, bis zur Entfärbung titriert. Zu diesem Verfahren vgl.: JESSEN-HANSEN, *C.* 1908 II, 101; BORCHARDT, *H.* 55, 257; ANDERSEN, *Bio. Z.* 15, 76. Über ein ebenfalls auf der Abscheidung von Cuprorhodanid beruhendes Bestimmungsverfahren vgl. BENEDICT, *C.* 1907 II, 430.

Nach BERTRAND (*Bl.* [3] 35, 1285) wird das durch Glykose aus FEHLINGscher Lösung ausgeschiedene Kupferoxydul abfiltriert, ausgewaschen und dann in einer Lösung einer bekannten Menge Ferrisulfat in verd. Schwefelsäure gelöst, wobei es in Cuprisulfat übergeht und eine entsprechende Menge Ferrosulfat erzeugt; letztere wird durch $KMnO_4$ titrimetrisch bestimmt. Vgl. hierzu FUNK, *H.* 56, 511; ANDERSEN, *Bio. Z.* 15, 76.

OERUM (*Fr.* 43, 356) löst das aus FEHLINGscher Lösung ausgeschiedene Kupferoxydu in Salpetersäure zu Oxydsalz auf und bestimmt den Kupfergehalt colorimetrisch durch Vergleich mit einer Kupferlösung von bekanntem Gehalt.

ROSENTHALER (*Fr.* 43, 282) bestimmt die Alkalinität einer Lösung, welche im Liter 175 g krystallisiertes Kupfersulfat, 75 g Glycerin, 125 g citronensaures Natrium und 100 g 15%ige Natronlauge enthält, vor und nach der Reduktion durch die Glykose und ermittelt so die bei der Zerstörung des Zuckers entstandene Menge organischer Säure und daraus die Menge der Glykose.

β) Gravimetrische Methoden.

Nach ALLIHN (*J. pr.* [2] 22, 55; *Fr.* 22, 451) bereitet man eine wäßr. Lösung von 34,6 g krystallisiertem Kupfervitriol in 500 ccm und eine wäßr. Lösung von 173 g Seignettesalz und 125 g KOH in 500 ccm. Je 30 ccm Kupferlösung und Seignettesalzlösung werden gemischt, die Mischung mit 60 ccm Wasser versetzt, zum Kochen erhitzt und 25 ccm der (höchstens 1%igen) Zuckerlösung zugesetzt. Man kocht auf, filtriert sofort das Kupferoxydul auf ein Asbestfilter, wäscht mit Wasser, Alkohol und Äther, reduziert im Wasserstoffstrome zu Kupfer und wägt das Kupfer. Beträgt die gefundene Kupfermenge y mg, diejenige der vorhandenen Glykose x mg, so ist $y = -2{,}5647 + 2{,}0522\,x - 0{,}0007576\,x^2$. Tabellen zur Ermittelung des Glykosegehaltes aus dem Gewichte des erhaltenen Kupfers: ALLIHN, *J. pr.* [2] 22, 61; *Fr.* 22, 449.

BROWN, MORRIS, MILLAR (*Soc.* 71, 95, 278) benutzen eine Lösung, welche im Liter 34,6 g Kupfervitriol, 173 g Seignettesalz und 65 g wasserfreies Ätznatron enthält. 50 ccm der frisch gemischten Lösung werden im Wasserbade erhitzt und, wenn sie die Temperatur des Wasserbades angenommen haben, mit der gewogenen oder gemessenen Zuckerlösung vermischt, mit kochendem Wasser auf 100 ccm aufgefüllt und bei bedecktem Glase 12 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Nun filtriert man das Kupferoxydul, wäscht mit Wasser, Alkohol und Äther, reduziert im Wasserstoffstrome zu Kupfer, wägt das Kupfer und zieht die Menge ab, welche in einem analogen Versuche ohne Gegenwart von Zucker erhalten wird. Tabelle über das Reduktionsvermögen der Glykose bei verschiedenen Konzentrationen: BR., MO., MI., *Soc.* 71, 279, 281.

Nach KJELDAHL (*Fr.* 35, 344) bewirkt der Zutritt von Luft einen Fehler. Das Erhitzen mit FEHLINGscher Lösung soll daher in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen werden, und zwar während 20 Minuten im siedenden Wasserbade. Tabelle zur Berechnung der Glykosemenge aus derjenigen des gefundenen Kupfers: KJ., *Fr.* 35, 348. Zur KJELDAHLschen Arbeitsweise vgl.: WOY, *C.* 1897 II, 986; BRUHNS, *C.* 1898 II, 903; *Fr.*, 38, 73; JESSEN-HANSEN, *C.* 1899 II, 574.

PFLÜGER (*Pflügers Archiv der Physiologie* **66**, 635) modifiziert ALLIHNS Methode, indem er das bei $^1/_2$-stündigem Erwärmen im Wasserbade ausgeschiedene, im Asbeströhrchen filtrierte, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschene, bei 120° getrocknete Kupferoxydul direkt wägt. Genaue Beschreibung der Methode nebst Tabelle zur Berechnung s. bei GRUBE in ABDERHALDENS Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II [Berlin und Wien, 1910], S. 174—181.

Bestimmung des Kupfers der FEHLINGschen Lösung vor und nach der Einw. des Zuckers auf elektrolytischem Wege: TARULLI, *G.* **26** II, 485; T., CURREDDU, *G.* **26** II, 496.

Um mit einer in fertigem Zustande haltbaren Kupferlösung zu arbeiten, verfährt OST (*Ch. Z.* **19**, 1784, 1830) folgendermaßen: Man trägt 17,5 g krystallisiertes Kupfersulfat in eine wäßr. Lösung von 250 g K_2CO_3 und 100 g $KHCO_3$ langsam unter Vermeidung stärkerer Kohlensäureentwicklung ein, füllt zum Liter auf und filtriert. Zu 100 ccm Kupferlösung setzt man 50 ccm entsprechend verdünnte Glykoselösung, kocht in enghalsigem Gefäß 10 Minuten, kühlt rasch ab, filtriert durch ein Asbestfilter, wäscht mit Wasser und mit Alkohol, trocknet und reduziert im Wasserstoffstrom zu Kupfer, das gewogen wird. Tabelle zur Ermittlung der Glykose aus dem gefundenen Kupfer: OST, *Ch. Z.* **19**, 1784.

Kritik der Methoden, welche auf der Kupferoxydreduktion beruhen: PFLÜGER, *Pflügers Archiv der Physiologie* **69**, 399; KINOSHITA, *C.* **1908** I, 1741.

b) Methoden, welche auf der Reduktion von Quecksilberoxydsalzen beruhen.

Eine mit Natronlauge versetzte Quecksilbercyanidlösung wird beim Kochen mit Glykose zu metallischem Quecksilber reduziert. Nach KNAPP (*A.* **154**, 252) benutzt man eine Lösung, welche man durch Lösen von 10 g Quecksilbercyanid in Wasser, Hinzufügen von 100 ccm Natronlauge (D: 1,145) und Einstellen auf 1 Liter erhält. Das Reduktionsvermögen der Glykose gegenüber dieser Lösung ist aber kein konstantes, sondern es ist von den Versuchsbedingungen abhängig (vgl. SOXHLET, *J. pr.* [2] **21**, 300). Nach WORM-MÜLLER (*J. pr.* [2] **26**, 85; OTTO, *J. pr.* [2] **26**, 95) empfiehlt es sich, die KNAPPsche Lösung mit dem 4-fachen Volum Wasser zu verdünnen, die Glykoselösung auf einen Gehalt von 1—0,1% zu bringen und in 100 ccm siedende Quecksilberlösung die Glykoselösung in Portionen von 1 ccm einzutragen. Den Endpunkt der Reduktion erkennt man daran, daß ein mit der Quecksilberlösung befeuchtetes Filtrierpapier mit Salzsäure und Schwefelwasserstoff keine Färbung mehr gibt. Es entsprechen unter den angeführten Bedingungen 100 ccm der (ursprünglichen) KNAPPschen Lösung 0,250 g Glykose.

Statt der Quecksilbercyanidlösung verwendet SACHSSE (*J.* **1876**, 1033) eine Quecksilberjodidlösung, welche in 1 Liter 18 g HgI_2, 25 g KI und 80 g KOH enthält. Man erhitzt 40 ccm dieser Lösung [entsprechend 0,1342 g Glykose in $^1/_2$%iger Lösung (SACHSSE, *J.* **1877**, 1087; vgl. SOXHLET, *J. pr.* [2] **21**, 310)] in einer Schale zum Kochen und läßt aus einer Bürette die Glykoselösung portionenweise hinzufließen bis alles Quecksilber reduziert ist. Man führt die Bestimmung am besten in mehreren Versuchen aus, indem man zuerst die Glykoselösung in Portionen von 5 ccm, dann von 1 ccm und schließlich von $^1/_{10}$ ccm einträgt. Zur Erkennung des Endpunktes der Reduktion bringt man einen Tropfen der Lösung zu einer Lösung von $SnCl_2$ in Natronlauge. Solange noch gelöstes Quecksilbersalz vorhanden ist, entsteht ein schwarzer oder brauner Niederschlag (SACHSSE, *Fr.* **16**, 121).

Zur Bestimmung der Glykose im Harn wird die folgende Modifikation der SACHSSEschen Methode empfohlen: Man kocht 20 ccm der SACHSSEschen Lösung mit 80 ccm Wasser auf, fügt 5 ccm Harn, der nicht mehr als 1,3% Glykose enthalten darf, hinzu, kocht einige Minuten, filtriert, wäscht das auf dem Filter befindliche Quecksilber erst mit 1%iger heißer Salzsäure, dann mit Wasser aus, löst es dann in Salpetersäure, verdünnt und titriert die Lösung nach dem Erkalten mit Rhodanammoniumlösung unter Zusatz von Eisenammoniakalaun als Indicator. Der Titer der SACHSSEschen Lösung wird mit reiner Glykoselösung in gleicher Weise eingestellt (OERUM, *Fr.* **43**, 365; GLASSMANN, *B.* **39**, 503, 508; vgl. ARNOLD, *B.* **39**, 1227).

Auf gasvolumetrischem Wege bestimmt GLASSMANN (*B.* **39**, 505) die Glykose in folgender Weise: Man gibt die Glykoselösung zu einer gemessenen Menge siedender, titrierter, alkalischer Quecksilbercyanidlösung, filtriert nach 10 Minuten langem Kochen, erwärmt das alkalische Filtrat mit überschüssigem Hydrazinsulfat und mißt den entwickelten Stickstoff. Die Differenz der ursprünglich verwendeten Quecksilbermenge und der aus dem Stickstoffvolumen berechneten gibt die für die Oxydation der Glykose verbrauchte Menge an.

HAGER (*Fr.* 17, 380) empfiehlt, eine mit Chlornatrium versetzte Lösung von Quecksilberoxydacetat mit Glykose zu kochen und den Niederschlag von Kalomel zu wägen. Die Reagenslösung wird wie folgt bereitet: man verreibt 30 g rotes Quecksilberoxyd mit 30 g essigsaurem Natrium, übergießt mit 25 g konz. Essigsäure, versetzt mit 50 g Chlornatrium und löst das Ganze zu 1 Liter. Man erwärmt die neutrale oder saure Glykoselösung mit einem Überschuß des Reagens einige Stunden auf dem Wasserbade. 2 Mol. Glykose reduzieren 9 Mol. HgO, oder 1 g Glykose reduziert 5,4 g HgO und liefert 5,88 g Hg_2Cl_2.

c) Bestimmung im Harn mit alkal. Wismutlösung im „Niederschlags-Saccharometer": BEHRENDT, *B.* **36**, 3390; vgl. dagegen GOLDMANN, *C.* **1904** I, 223.

d) Bestimmung im Harn durch Oxydation mit Kaliumpermanganat zu Kohlensäure: RIEGLER, *C.* **1904** II, 370; vgl. dazu LEVY, *C.* **1906** I, 1513.

2. Colorimetrische Bestimmung von Glykose im Harn durch Beobachtung der beim Erwärmen mit Kalilauge auftretenden Färbung: RUDECK, *C.* **1904** II, 673; BENDIX, SCHITTENHELM, *C.* **1906** II, 815.

3. Bestimmung in diabetischen Harnen durch Fällung als Bariumglykosat: CARPENTÉ, *C.* **1897** II, 645.

4. Bestimmung durch Polarisation. Bei Abwesenheit anderer optisch aktiver Stoffe kann der Gehalt einer Glykoselösung aus deren optischer Rotation ermittelt werden. Formel für die Beziehung zwischen Prozentgehalt und Drehungswinkel s. oben S. 882. Glykoselösungen, welche nicht ganz klar sind, müssen vor der polarimetrischen Untersuchung durch die zur Fällung der Verunreinigungen eben hinreichende Menge Bleiacetat geklärt werden.

Bestimmung neben Dextrin im Traubenzucker des Handels durch Ermittelung der optischen Rotation und der Verbrennungswärme: MEUNIER, *Bl.* [3] **25**, 250.

Über die Berechnung bei der polarimetrischen Analyse eines Gemisches von Glykose, Fructose und Saccharose vgl.: BUISSON, *Bull. de l'Assoc. d. Chim. et Distill.* **21**, 499, 1233; *C.* **1904** II, 618; REMY, *C.* **1904** I, 1672; II, 1259; LINDET, *C.* **1905** I, 963; PELLET, *C.* **1905** I, 1572; DUPONT, *C.* **1905** I, 1573.

5. Bestimmung des Gehaltes wäßr. Glykoselösungen aus ihrem spezifischen Gewichte: BROWN, MORRIS, MILLAR, *Soc.* **71**, 72, 275.

6. Bestimmung des Gehaltes wäßr. Glykoselösungen aus ihrem Brechungsvermögen: GROBER, *C.* **1900** I, 626.

7. Bestimmung der Glykose durch Vergärung mit Hefe und Messung der entwickelten Kohlensäure: JODLBAUER, *Fr.* **28**, 625. Ein für die Bestimmung geeignetes „Gärungssaccharometer" wurde von LOHNSTEIN (*C.* **1900** II, 62) beschrieben. Über eine zur Bestimmung von Glykose im Harn geeignete glykogenarme Hefe vgl. BUCHNER, MITSCHERLICH, *H.* **42**, 556.

Nach einem von ROBERTS angegebenen Verfahren kann man Harnglykose auch aus der Differenz der spezifischen Gewichte des Harns vor und nach der Gärung bestimmen. Vgl. dazu: LOHNSTEIN, *C.* **1900** I, 391; **1902** II, 1075; GOLDMANN, *C.* **1901** I, 208; HELCH, *C.* **1905** I, 302; GREGOR, *C.* **1905** II, 522.

Vergleiche und Kritiken verschiedener Methoden der Glykose-Bestimmung: HAAS, *Fr.* **22**, 220; BEHRENDT, *B.* **36**, 3390; VISSER, *C.* **1907** II, 1273.

Salzartige Metallverbindungen der Glykose.

Natriumglykosat $NaC_6H_{11}O_6$. *B.* Durch Fällen einer Lösung von Glykose in absolutem Äthylalkohol (HÖNIG, ROSENFELD, *B.* **10**, 871) oder in Methylalkohol (SKRAUP, KREMANN, *M.* **22**, 1040) mit Natriumalkoholat. Äußerst hygroskopisches Pulver. Verliert bereits unter 100° (im Wasserstoffstrom) unter Bräunung 2 Mol. Wasser. Zerfällt mit Wasser (H., R.). — $2C_6H_{12}O_6+NaCl+H_2O$. *B.* Beim Verdunsten einer Lösung von (1 Mol.-Gew.) NaCl und (2 Mol.-Gew.) Glykose (CALLOUD; BRUNNER, *A.* **14**, 316; **31**, 195; ERDMANN, LEHMANN, *A.* **28**, 334; PELIGOT, *A.* **30**, 72). Beim Verdunsten von diabetischem Harn. Trigonal trapezoedrisch (TRAUBE, *Z. Kr.* **24**, 182; vgl. GROTH, Chemische Krystallographie, Bd. III [Leipzig 1910], S. 438). Spez. Gew.: 1,56—1,58 (HUNT, *J.* **1855**, 672), 1,55—1,59 (BOEDECKER, *J.* **1860**, 17). 1 Tl. löst sich in 0,66 Tln. Wasser von 20°; Kochsalz vermindert die Löslichkeit in Wasser (ANTHON, *J.* **1862**, 472). Über das Drehungsvermögen in wäßr. Lösung vgl.: PASTEUR, *A. ch.* [3] **31**, 95; LIPPMANN, Die Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl. [Braunschweig 1904], S. 550. Über das Verhalten in wäßr. Lösung vgl. auch E. FISCHER, SCHMIDMER, *A.* **272**, 165. — $C_6H_{12}O_6+NaCl+{}^1/_2H_2O$. *B.* Bei langsamem Verdunsten eines mit NaCl gesättigten diabetischen Harns (STÄDELER, *J.* **1854**, 621). Es scheint auch eine Verbindung $C_6H_{12}O_6+2NaCl$ zu existieren (St.). — $2C_6H_{12}O_6+NaBr$. *B.* Beim Verdunsten einer Lösung von 1 Mol.-Gew. NaBr und 2 Mol.-Gew. Glykose in Wasser (STENHOUSE, *A.* **129**, 286). Beim Zersetzen von Natriumglykosat mit alkoholischer Bromlösung (HÖNIG, ROSENFELD, *B.* **10**, 872). Krystallisiert nach TRAUBE (*Z. Kr.* **24**, 182) mit 1 Mol. H_2O. Trigonal trapezoedrisch, isomorph mit der entsprechenden Kochsalzverbindung der Glykose (T.;

vgl. GROTH, Chemische Krystallographie, Bd. III [Leipzig 1910], S. 439). — $2C_6H_{12}O_6 + NaI$. *B.* Aus Glykose und Natriumjodid in Methylalkohol, Äthylalkohol oder Aceton (WÜLFING, D. R. P. 196605, 204764; *C.* 1908 I, 1588; 1909 I, 233). Krystalle. F: 185—186°. — $2C_6H_{12}O_6 + NaI + H_2O$. *B.* Aus Glykose und Natriumjodid in Wasser (vgl. WÜLFING, D. R. P. 196605; *C.* 1908 I, 1588). Trigonal trapezoedrisch, isomorph mit der entsprechenden Kochsalzverbindung (TRAUBE, *Z. Kr.* **24**, 182; vgl. GROTH, Chemische Krystallographie, Bd. III [Leipzig 1910], S. 439). Hygroskopisch (W.). — Über Glykosekupferverbindungen vgl. S. 883. — Glykosekalkverbindungen. Vgl. darüber: PELIGOT, *A.* **30**, 75; STEIN, *A.* **30**, 82; SOUBEIRAN, GMELINS Handbuch der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. IV, S. 761; BRENDECKE, *Ar.* **229**, 84. — Glykosebarytverbindungen. Vgl. darüber: PELIGOT, *A.* **30**, 75; STEIN, *A.* **30**, 82; SOUBEIRAN, GMELINS Handbuch der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. IV, S. 761; MAYER, *A.* **83**, 140; LEO, *C.* 1887, 193; WILL, *Ar.* **225**, 812; CARPENÉ, *C.* 1897 II, 645. — $5C_6H_{12}O_6 + Zn(OH)_2$. *B.* Man läßt auf Glykose $ZnCl_2$ einwirken und behandelt das Produkt mit Alkali (v. GRABOWSKI, D. R. P. 139954; *C.* 1903 I, 1241). In Wasser leicht löslich. — $C_6H_{12}O_6 + 2ZnO + 3H_2O$. *B.* Durch Zufügen einer ammoniakalischen Lösung von $Zn(OH)_2$ zu einer konz. Lösung von Glykose in Alkohol (CHAPMAN, *Soc.* **55**, 576). Amorph. Unlöslich in Alkohol und Äther. Wird von Wasser in seine Komponenten zerlegt. — Bleiglykosate. Vgl. darüber: PELIGOT, *A.* **30**, 74; STEIN, *A.* **30**, 84; SOUBEIRAN, GMELINS Handbuch der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. IV, S. 761; SKRAUP, KREMANN, *M.* **22**, 1041. — $C_6H_{12}O_6 + Cr_2O_3 + 4H_2O$. Amorph. Unlöslich in Wasser und Alkohol (CHAPMAN, *Soc.* **59**, 324). — $2C_6H_{12}O_6 + 3Fe_2O_3 + 3H_2O$. Orangeroter amorpher Niederschlag (CH., *Soc.* **59**, 326). — $C_6H_{12}O_6 + 2NiO + 3H_2O$. Hellgrüner amorpher Niederschlag (CH., *Soc.* **59**, 323).

Umwandlungsprodukte der Glykose von unbekannter oder ungewisser Konstitution.

Glykosan $C_6H_{10}O_5$. *B.* Beim Erhitzen von Glykose auf 170° (GÉLIS, *J.* 1860, 510). — Farblos. Kaum süß schmeckend. Löslich in Wasser und Alkohol (G., *J.* 1862, 472). Rechtsdrehend. Nicht gärungsfähig. Geht beim Behandeln mit verdünnten Säuren in Glykose über (G.). Verhalten bei der Nitrierung: WILL, LENZE, *B.* **31**, 86.

β-Glykosan, Lävoglykosan $C_6H_{10}O_5$. (Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch bestimmt.)

```
               HO·CH—O—CH———CH·OH
Konstitution      |      |        |        (?) (VONGERICHTEN, FR. MÜLLER, B. 39, 242).
               HO·CH———CH—O—CH2
```

B. Bei 4-stündigem Erhitzen im Rohr auf 100° von 1 Tl. Picein (Syst. No. 4776) mit 20 Tln. Barytwasser (TANRET, *Bl.* [3] **11**, 950). Durch Zersetzung von d-Glykoseapigenin (Syst. No. 4776) oder d-Glykosephlorogluein (s. bei Apiin, Syst. No. 4776) durch Natronlauge (V., M., *B.* **39**, 241). — Rhombische (WYROUBOW, *Bl.* [3] **11**, 952) Krystalle. F: 178° (T.), 177—178° (V., M.). Sehr leicht löslich in Wasser. 1 Tl. löst sich bei 22° in 5,8 Tln. 90%/oigem Alkohol, in 19,6 Tln. absolutem Alkohol, in 24 Tln. Essigester (T.). $[\alpha]_D$: —66,6° (in Wasser, c = 10) (T.); $[\alpha]_D^{20}$: —67,13° (in Wasser, c = 5,2135), —69,4° (in absolutem Alkohol, c = 2,773), —69,91° (in Essigester, c = 2,36), —72,25° (in Aceton, c = 1,73) (V., M.). — Sehr beständig gegen Brom und neutrales $KMnO_4$ (V., M.). Reduziert nicht FEHLINGsche Lösung. Geht durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure langsam in Glykose über (T.). Beim Kochen mit Barytwasser entsteht ein bei 108° schmelzendes Hydrat, das im Vakuum wieder in *β*-Glykosan übergeht (V., M.). Gärt nicht mit Hefe (T.).

Lävoglykosantriacetat $C_{12}H_{16}O_8 = C_6H_7O_5(C_2H_3O)_3$. Nadeln (aus Essigester). F: 107—108° (TANRET, *Bl.* [3] **11**, 954), 110° (VONGERICHTEN, FR. MÜLLER, *B.* **39**, 245). Sehr leicht löslich in Wasser, Äther und Alkohol. $[\alpha]_D$: —45,5° (in Alkohol) (TANRET).

Lävoglykosantribenzoat $C_{27}H_{22}O_8 = C_6H_7O_5(C_7H_5O)_3$. F: 199—200°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (VONGERICHTEN, FR. MÜLLER, *B.* **39**, 244).

Lävoglykosantrinitrat $C_6H_7O_{11}N_3 = C_6H_7O_5(NO_2)_3$. *B.* Bei der Nitrierung von Lävoglykosan in sehr geringer Ausbeute (WILL, LENZE, *B.* **31**, 87). — Nadeln (aus Alkohol). F: 101°. $[\alpha]_D^{20}$: —61,4° (in 2,4%/oiger alkoholischer Lösung).

Isomaltose von E. Fischer $C_{12}H_{22}O_{11}$. *B.* Bei 15-stündigem Stehen einer Lösung von 100 g Glykose in 400 g Salzsäure (spez. Gew.: 1,19) bei +15 bis +10°. Man versetzt die Lösung mit 4 kg absolutem Alkohol, filtriert und fällt das Filtrat durch Zusatz von viel Äther. Man filtriert den entstandenen Niederschlag ab, wäscht mit Alkohol und Äther und preßt ab. Das so erhaltene Produkt ist ein Gemenge von Isomaltose, Glykose und anderen Produkten. Zur Reinigung löst man es in Wasser, neutralisiert die anhaftende Salzsäure durch Soda, vertreibt nach schwachem Ansäuern mit Essigsäure den Alkohol und Äther durch Erwärmen und versetzt die abgekühlte Flüssigkeit mit Bierhefe. Nach 70-stündigem Digerieren ist die vorhandene Glykose vollständig vergoren. Dann wird die filtrierte Flüssig-

keit auf $^1/_5$ ihres Volums eingedampft und durch Pergamentpapier dialysiert. Die farblose dialysierte Flüssigkeit wird wieder konzentriert und mit 30 g Phenylhydrazin und 20 g 50%iger Essigsäure $1^1/_2$ Stunden erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Phenylosazon der Isomaltose $C_{24}H_{32}O_9N_4$ (s. u.) ab, das mehrmals aus Wasser und schließlich zweimal aus Essigester umkrystallisiert wird (E. FISCHER, *B.* **23**, 3689; **28**, 3027). Nach EMMERLING (*B.* **34**, **601**, **2206**) entsteht die FISCHERsche Isomaltose auch bei der Einw. von maltasehaltigem Hefeauszug auf Glykose (neben dextrinartigen Produkten); vgl. indessen HILL, *B.* **34**, 1380. Nach ARMSTRONG (*C.* **1905 II**, 1806) wird aus β-Glykose (s. S. 881) bei der Einw. von konz. Salzsäure Isomaltose und Maltose gebildet, bei der Einw. von Maltase dagegen Isomaltose ohne gleichzeitige Bildung von Maltose. — Isomaltose selbst ist noch nicht in reinem Zustande erhalten worden (E. FISCHER, *B.* **28**, 3027). Gärt nicht mit Hefe und wird durch Hefenenzyme nicht gespalten (E. F., *B.* **28**, 3025).

Phenylosazon $C_{24}H_{32}O_9N_4$. Gelbe Krystalle (aus Essigester). F: 158°. Für die Lösung von 0,0861 g in 3 ccm Alkohol ist $[\alpha]_D$: +7°. Löslich in etwa 4 Tln. heißem Wasser (E. FISCHER, *B.* **23**, 3689; **28**, 3027). — Liefert bei der Spaltung mit starker Salzsäure in der Kälte Isomaltoson, welches beim Erhitzen mit Salzsäure in Glykoson (S. 932) und Glykose zerlegt wird.

Isomaltose von Scheibler, Mittelmeier $C_{12}H_{22}O_{11}$. Möglicherweise identisch mit der Isomaltose von E. FISCHER. *B.* Entsteht beim Erhitzen von 1 Tl. Glykose mit 10 Tln. $2^1/_2$%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbade (SCHEIBLER, MITTELMEIER, *B.* **24**, 304).

Phenylosazon $C_{24}H_{32}O_9N_4$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). Sintert gegen 145°, schmilzt zwischen 152° und 153°, zersetzt sich über 200° unter Schwärzung. Schwer löslich in Äther, Aceton, reichlicher in heißem absolutem Alkohol (SCH., M., *B.* **24**, 304).

Isomaltose von Ost $C_{12}H_{22}O_{11}$. Möglicherweise identisch mit der Isomaltose von E. FISCHER. *B.* Durch Einw. von 33%iger Schwefelsäure auf Glykose in der Kälte zu etwa 30% (OST, *Ch. Z.* **20**, 761). — Sirup, schwach süß, $[\alpha]_D$: +70°. Das Reduktionsvermögen beträgt $^2/_3$ desjenigen der Maltose.

Phenylosazon. Citronengelbe mikroskopische Nädelchen (aus 60%igem Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Wasser. $[\alpha]_{A\ldots}$: —20° (OST, *Ch. Z.* **20**, 762).

Isomaltose aus Harn s. Syst. No. 4751.

Revertose $C_{12}H_{22}O_{11}$. *B.* Bei Einw. eines maltasehaltigen Hefeextraktes auf Glykose, neben einem anderen Disaccharid (Maltose?) (HILL, *Soc.* **83**, 581). — Scheidet sich aus alkoholischer Lösung als glasartige Masse aus; durch Entwässern derselben erhält man weiße, krystallinische, sehr hygroskopische Krusten, $[\alpha]_D$: +91,5° ± 1°, Reduktionsvermögen 47,5% von demjenigen der Glykose. — Wird durch Saccharomyces ellipsoideus I nicht vergoren und kann auf Grund dieses Verhaltens von Maltose getrennt werden.

Phenylosazon $C_{24}H_{32}O_9N_4$. Gelbe Nadeln (aus Essigester). F: 173—174° (korr.). Optisch inaktiv (HILL, *Soc.* **83**, 589).

Isolactose. *B.* Durch Einw. eines wäßr. Auszugs aus Kefirkörnern auf Galaktose und Glykose (E. FISCHER, ARMSTRONG, *C.* **1901 I**, 679; *B.* **35**, 3151). — Isoliert als Osazon.

Phenylosazon $C_{24}H_{32}O_9N_4$. Gelbe Nadeln. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 193—196° (korr.) (E. FISCHER, ARMSTRONG, *B.* **35**, 3152).

Isotrehalose $C_{12}H_{22}O_{11}$ s. bei β-Acetobromglykose, Syst. No. 159.

Synthetisches Dextrin (Glykosin) von Musculus $C_{18}H_{32}O_{16}$. *B.* Durch Lösen von 1 Tl. wasserfreier Glykose in $1^1/_2$ Tln. konzentrierter Schwefelsäure und Versetzen der Lösung mit 40 Tln. absolutem Alkohol. Man filtriert und läßt das Filtrat acht Tage stehen, wobei sich eine Alkoholverbindung des Dextrins absetzt (MUSCULUS, MEYER, *Bl.* [2] **35**, 368; vgl. *Bl.* [2] **18**, 66). — Die Alkoholverbindung $C_{18}H_{32}O_{16} + C_2H_6O$ bildet ein amorphes hygroskopisches Pulver; etwas löslich in kochendem absolutem Alkohol. Verliert bei 110° oder beim Kochen mit Wasser den Alkohol. Die bei 110° hinterbleibende Verbindung $C_{18}H_{32}O_{16}$ ist zerfließlich. Durch Kochen mit Wasser geht sie in das Glykosin $C_{18}H_{32}O_{16}$ über, das gummiartig ist, sich in Wasser leicht zu einer klebenden Flüssigkeit löst, durch Alkohol gefällt wird und sich mit Jod nicht färbt. Es ist stark rechtsdrehend ($[\alpha]_D$: 131—134°), wird von Diastase nicht angegriffen und gärt nicht mit Hefe. Das Reduktionsvermögen beträgt 32% von demjenigen der Glykose. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es langsam, aber völlig, in Glykose umgewandelt. Es gleicht sehr dem γ-Achroodextrin (Syst. No. 4768) und wird auch ebensowenig wie dieses von Pankreassaft verändert.

Synthetisches Dextrin (Glykosin) von Grimaux, Lefèvre $C_{18}H_{32}O_{16}$. *B.* Man destilliert eine Lösung von 1 Tl. Glykose in 8 Tln. Salzsäure (D: 1,026) im Vakuum bei 100°. Das sirupöse Reaktionsprodukt löst man im gleichen Gewicht Wasser und fügt Alkohol hinzu, solange noch Trübung erfolgt. Der gummiartige Niederschlag wird noch 5—6 mal

durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt; dann löst man ihn in Wasser, entfärbt mit Tierkohle und konzentriert die Lösung im Vakuum. Die zuerst gummiartige Masse wird beim Stehen im Vakuum hart und zerreiblich (GRIMAUX, LEFÈVRE, *C. r.* 103, 147). — Weißes hygroskopisches Pulver. Leicht löslich in Wasser zu einer klebenden Flüssigkeit. Unlöslich in Alkohol. Färbt sich nicht mit Jod. $[\alpha]_j$: +97,48°. Wird von Diastase nicht angegriffen und gärt nicht mit Hefe. Das Reduktionsvermögen beträgt 17,8% von demjenigen der Glykose. Wird beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure sehr langsam in Glykose zurückverwandelt.

Produkte, welche dem Glykosin von GRIMAUX, LEFÈVRE sehr nahe stehen, erhielt KLATT, *A.* 329, 350, beim Erhitzen von Glykose mit 1% NH_4Cl auf 120—130°.

Synthetisches Dextrin (Glykosin) von Ost. *B.* Man läßt eine Lösung von 100 g Glykose in 400 ccm Salzsäure (D: 1,17) in dünner Schicht über Ätzkalk verdunsten. Nach mehrwöchigem Stehen wird der sirupöse Rückstand durch Ausziehen mit absolutem Alkohol von Salzsäure befreit und heiß mit Alkoholwassermischungen fraktioniert. Wenn mittels der Osazonprobe kein Zucker mehr nachweisbar ist, wird das Produkt in Wasser gelöst und durch Eingießen in Alkohol ausgefällt (OST, *Ch. Z.* 19, 1507). — Nichtzerfließliches Pulver. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. $[\alpha]_D$: +122,6°. Reduktionsvermögen 14,8% von demjenigen der Maltose. Wird von Diastase nicht angegriffen, von Schwefelsäure unter Bildung von Glykose hydrolysiert.

Saccharumsäure $C_{14}H_{18}O_{11}$ (?) (vgl. REICHARDT, *J.* 1870, 843). *B.* Entsteht neben Glycinsäure beim Kochen von Glykose mit Barytwasser (REICHARDT, *J.* 1870, 843). Hierbei schlägt sich saccharumsaures Barium nieder, während die Glycinsäure gelöst bleibt. — Gelbbraunes Pulver, leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Äther. Die Lösungen färben sich an der Luft dunkler.

Glycinsäure $C_{12}H_{22}O_{12} + H_2O$ (?) (vgl. REICHARDT, *J.* 1870, 844). *B.* Beim Behandeln von Glykose mit Kalkwasser bei gewöhnlicher Temperatur (PÉLIGOT, *A.* 30, 75). Beim Kochen von Rohrzucker mit verdünnter Schwefelsäure (neben anderen Produkten) (MULDER, *A.* 36, 258, 259). Entsteht neben Saccharumsäure beim Kochen von Glykose mit Barytwasser (REICHARDT, *J.* 1870, 844). Beim Kochen von Gerbsäure mit Barytwasser (KAWALIER, *J.* 1858, 257). — Honigartige Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren in Ameisensäure, Essigsäure und Apoglycinsäure (s. u.) (M.). — Salze: REICHARDT, *J.* 1870, 844.

Apoglycinsäure $C_{18}H_{22}O_{11}$ (?) (vgl. REICHARDT, *J.* 1870, 845). *B.* Beim Kochen von Glycinsäure mit Wasser oder verdünnten Säuren, daher auch beim Kochen von Zucker mit verdünnter Schwefelsäure (MULDER, *A.* 36, 258, 260; REICHARDT, *J.* 1870, 845). — Braun, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. Die Salze der Alkalien und Erden lösen sich in Wasser mit tiefroter Farbe.

Melassinsäure $C_{12}H_{10}O_5$ (?). *B.* Bei der Einw. von siedender gesättigter Barytlösung oder von Kali oder Natron auf Glykose (PÉLIGOT, *A.* 30, 77). Die Säure wird aus der Lösung ihrer Salze durch HCl gefällt und ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol.

Huminsäure aus Saccharose s. bei Saccharose Syst. No. 4756.

Methylenglykose $C_7H_{12}O_6$. *B.* Durch mehrmonatiges Stehenlassen einer Mischung von 500 g Glykose, 500 g 40%iger Formaldehydlösung, 50 g konz. Salzsäure und 50 g Eisessig (TOLLENS, *B.* 32, 2585). — Nädelchen (aus Wasser), die ½ Mol. H_2O enthalten, welches sie bei 100° abgeben. Sintert bei 175—180°, schmilzt bei 187—189°. $[\alpha]_D$: +9,4° (in wäßr. Lösung; c = 11,5). — Reduziert FEHLINGsche Lösung viel schwächer als Traubenzucker. Nicht gärfähig. Gibt mit Phloroglucin und Salzsäure eine weißliche Trübung, welche sich zu gelblichen, später rötlichen Flocken zusammenballt.

Phenylosazon $C_{19}H_{22}O_4N_4 = C_7H_{10}O_4(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)_2$. Hellgelbes Pulver (aus Alkohol + Wasser), das bei 160° sintert und bei 164—166° schmilzt (TOLLENS, *B.* 32, 2587).

Dichloralglykose $C_{10}H_{10}O_6Cl_6$. *B.* Entsteht neben α-Glykochloralose $C_8H_{11}O_6Cl_3$ (Syst. No. 2735) und Monochloralglykosan (s. u.) beim Eintragen von 100 g gepulverter Glykose in ein Gemisch aus 85 g Chloralhydrat und 130 ccm H_2SO_4 von 66° Bé. (MEUNIER, *Bl.* [3] 15, 631). Man gießt nach ½ Stunde in Wasser und behandelt den gewaschenen Niederschlag mit kaltem Alkohol, der α-Glykochloralose aufnimmt. Der Rückstand gibt an Äther Dichloralglykose ab; ungelöst bleibt Monochloralglykosan. — Nadeln. F: ca. 225°. Unlöslich in Wasser. Löst sich bei 20° in etwa 300 Tln. Alkohol und in 45 Tln. Äther. — Beständig gegen verdünnte Säuren.

Monochloralglykosan $C_8H_9O_5Cl_3$. *B.* Siehe oben Dichloralglykose (MEUNIER, *Bl.* [3] 15, 632). — Perlmutterglänzende Tafeln. F: ca. 225°. Löslich in 1000 Tln. Äther, unlös-

lich in kaltem Wasser und Alkohol, löslich in siedendem Alkohol. — Beständig gegen verdünnte Säuren.

d-Glykosetrischwefelsäure $C_6H_{12}O_{15}S_3 = C_6H_9O_6(SO_3H)_3$. *B.* Bei 24-stdg. Stehen einer wäßr. Lösung von d-Glykosetetraschwefelsäure (s. u.) (CLAESSON, *J. pr.* [2] **20**, 26). — Die Salze gleichen ganz denen der d-Glykosetetraschwefelsäure, haben aber ein geringeres Drehungsvermögen. — $Ba_3(C_6H_9O_{15}S_3)_2 + 2H_2O$.

d-Glykosetetraschwefelsäure $C_6H_{12}O_{18}S_4 = C_6H_8O_6(SO_3H)_4$. *B.* Beim Stehen einer Lösung von Glykose, Dextrin, Stärke, Cellulose oder Milchzucker in $HO \cdot SO_2Cl$ scheidet sich eine Verbindung $C_6H_{11}O_{17}ClS_4$ („Glykosemonochloridtetraschwefelsäure") ab [viereckige, sehr zerfließliche Prismen; in Wasser stark rechtsdrehend], aus der bei Behandlung mit kaltem Wasser die unbeständige d-Glykosetetraschwefelsäure sich bildet (CLAESSON, *J. pr.* [2] **20**, 18). Entsteht auch analog bei der Einw. von $HO \cdot SO_2Cl$ auf Gallisin (Syst. No. 4768) (SCHMITT, ROSENHEK, *B.* **17**, 2457). — Geht beim Stehen in wäßr. Lösung innerhalb eines Tages in d-Glykosetrischwefelsäure über (CL.). — Die Salze sind amorph, in Wasser äußerst leicht löslich und in Alkohol unlöslich, in Wasser rechtsdrehend.

d-Glykosepentanitrat $C_6H_7O_{16}N_5 = C_6H_7O_6(NO_2)_5$. *B.* Beim Eintropfen von Schwefelsäure in die Lösung von Glykose in konz. Salpetersäure (WILL, LENZE, *B.* **31**, 74). — Wasserklare, zähflüssige Masse, die in Eiswasser erstarrt und im Kältegemisch spröde und zerreiblich wird, jedoch bei etwa 10° sich wieder verflüssigt. Zersetzt sich im Schmelzröhrchen bei 135°. Wenig beständig; zersetzt sich beim längeren Lagern bei 50°. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Ligroin. $[\alpha]_D^{20}$: +98,7° (in 6%iger alkoholischer Lösung). — Reduziert FEHLINGsche Lösung beim Erhitzen. Wandelt sich, 5 Tage mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure in Berührung gelassen, in ein Produkt mit ca. 15,25% N um, das sich aus absolutem Alkohol in aneinander gereihten Kügelchen abscheidet, bei ca. 60° schmilzt und das anscheinend auch aus Glykosan (S. 894) entsteht (W., L., *B.* **31**, 86).

Über d-Glykosenitrate vgl. auch: LEA, *Z.* **1868**, 532; BERL, SMITH, *C.* **1908 II**, 687.

d-Glykosephosphorsäure $C_6H_{13}O_9P = C_6H_{11}O_6(PO_3H_2)$. *B.* Bei der Einw. von $POCl_3$ auf Helicin (AMATO, *G.* **1**, 56). — $Na_2C_6H_{11}O_9P$. Sehr hygroskopisch, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $Pb_2C_6H_9O_9P + H_2O$. Krystalle. — $Pb(C_6H_{11}O_9P)_2O$. Nadeln (aus Alkohol). F: 187°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, unlöslich in Äther.

Funktionelle Derivate der Glykose.

Trimethyl-d-glykose $C_9H_{18}O_6 = HO \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CHO$ bezw. $HO \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH \cdot OH$ (die beiden CH durch —O— verbunden). *B.* Durch Hydrolyse von Trimethyl-α-methyl-d-glykosid mittels verd. Salzsäure (PURDIE, BRIDGETT, *Soc.* **83**, 1039). — Zäher farbloser Sirup. Kp_2: ca. 194°. Löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{20}$: +79,2° (in Methylalkohol; 0,7574 g in 20 ccm Lösung). — Reduziert FEHLINGsche Lösung in der Kälte, ammoniakalische Silbernitratlösung bei schwachem Erwärmen. Liefert bei der Oxydation mit Bromwasser Trimethyl-d-glykonsäurelacton.

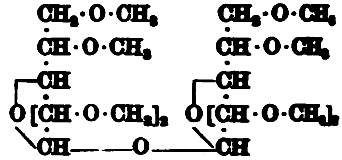
Tetramethyl-d-glykose $C_{10}H_{20}O_6 = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CHO$ bezw. $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH \cdot OH$ (die beiden CH durch —O— verbunden). *B.* Durch Hydrolyse von Tetramethyl-α-methyl-d-glykosid mittels verd. Salzsäure (PURDIE, IRVINE, *Soc.* **83**, 1031; I., MOODIE, *Soc.* **89**, 1580). Durch Hydrolyse von Tetramethyl-β-methyl-d-glykosid mittels verd. Salzsäure (P., I., *Soc.* **85**, 1061; I., CAMERON, *Soc.* **87**, 903). Durch Methylierung von Rohrzucker oder Maltose mit Methyljodid und Silberoxyd in Methylalkohol und Hydrolyse des Reaktionsproduktes mit verd. Salzsäure neben anderen Produkten (P., I., *Soc.* **83**, 1036; **87**, 1028, 1029).

Tetramethyl-d-glykose existiert in zwei mutarotatorischen Modifikationen (α- und β-Form), die analog α- und β-Glykose (s. S. 880) zu deuten sind (P., I., *Soc.* **85**, 1052). Die α-Form wird aus dem (noch β-Form enthaltenden) Rohprodukt rein erhalten durch wiederholtes Krystallisieren aus Petroläther, der etwas Äther enthält. F: 88—89°. $[\alpha]_D^{20}$ (in Wasser; c = 5,236) 5 Minuten nach der Auflösung: +100,8°. Das Drehungsvermögen sinkt allmählich und erreicht in einigen Tagen den (dem Gleichgewicht von α- und β-Form entsprechenden) konstanten Wert von $[\alpha]_D^{20}$: +83,3°; bei Gegenwart von etwas Ammoniak stellt sich das Gleichgewicht in wenigen Minuten ein. Erhitzt man das durch Abdampfen der Gleichgewichtslösung erhältliche krystallisierte Gemisch von α- und β-Form [Nadeln; F unscharf: ca. 80°; Kp_{20}: 182—185°; leicht löslich außer in Ligroin; bitter schmeckend (P., I., *Soc.* **83**, 1032; **85**, 1054, 1067)] 2 Stunden lang auf 115° und kühlt dann rasch ab, so resultiert ein wohl mehr β-Form enthaltendes Gemisch, für welches in wäßr. Lösung (c = 5,117) der Anfangswert der Drehung $[\alpha]_D^{20}$: +73,1° beträgt; das Drehungsvermögen der Lösung steigt

allmählich, um in 18 Stunden den Gleichgewichtswert von +83° zu erreichen (P., I., *Soc.* 85, 1066). Über das optische Verhalten in anderen Lösungsmitteln (in Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Alkylhaloiden) vgl.: P., I., *Soc.* 85, 1068; I., MOODIE, *Soc.* 89, 1580.

Tetramethyl-d-glykose (Gemisch von *α*- und *β*-Form): Reduziert in der Wärme FEHLINGsche Lösung, aber in bedeutend geringerem Maße als Glykose (vgl. P., I., *Soc.* 85, 1060). Gibt bei der Oxydation mit Bromwasser Tetramethyl-d-glykonsäurelacton (P., I., *Soc.* 83, 1033). Beim Erwärmen mit Phosphorhaloid in Benzol entsteht Tetramethyl-halogen-d-glykose (s. S. 901) (I., M., *Soc.* 93, 105). Liefert beim Erhitzen mit salzsäurehaltigem Benzol auf 105—115° Oktamethylglykosidoglykosid (s. u.) (P., I., *Soc.* 87, 1025). Mit Methyljodid und Silberoxyd entsteht ein Gemisch von viel Tetramethyl-*β*-methyl-d-glykosid und wenig Tetramethyl-*α*-methyl-d-glykosid, während beim Methylieren mit Salzsäure enthaltendem Methylalkohol etwa gleich viel Tetramethyl-*α*- und *β*-methyl-d-glykosid gebildet werden (P., I., *Soc.* 83, 1034; 85, 1061, 1063).

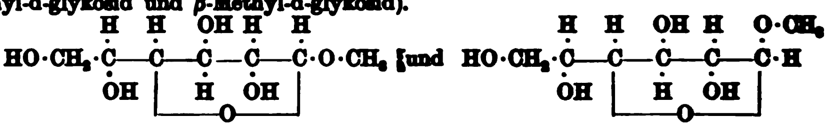
Oktamethylglykosidoglykosid $C_{20}H_{38}O_{11}$ =



B. Aus Tetramethyl-d-glykose beim Erhitzen mit salzsäurehaltigem Benzol auf 105—115° (PURDIE, IRVINE, *Soc.* 87, 1026). — Sirupöse Flüssigkeit. Kp_{14}: 180° bis 190°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{20}$: +135,9° (in Methylalkohol; c = 6,226). — Reduziert FEHLINGsche Lösung nicht. Liefert bei der Hydrolyse Tetramethyl-d-glucose.

Methylenglykose (von TOLLENS) $C_7H_{12}O_6$ s. S. 896.

Methyl-d-glykoside $C_7H_{14}O_6$ existieren in zwei diastereoisomeren Modifikationen (*α*-Methyl-d-glykosid und *β*-Methyl-d-glykosid).



Zur Konstitution vgl.: E. FISCHER, *B.* 26, 2402; 28, 1147; E. FISCHER, GIEBE, *B.* 30, 3055; E. FISCHER, ARMSTRONG, *B.* 34, 2886, 2890; PURDIE, IRVINE, *Soc.* 83, 1026; IRVINE, *Bio. Z.* 22, 359.

α-Methyl-d-glykosid $C_7H_{14}O_6$ = HO·CH₂·CH(OH)·CH·CH(OH)·CH(OH)·CH·O·CH₃ (Ring-O zwischen den beiden CH).

Entspricht sterisch der *α*-Glykose (S. 880) (ARMSTRONG, *Soc.* 83, 1307). — *B.* Durch Erhitzen von Glykose mit Methylalkohol in Gegenwart von HCl-Gas neben *β*-Methyl-d-glykosid und d-Glykosedimethylacetal (E. F., *B.* 26, 2405; 27, 2987; 28, 1151; VAN EKENSTEIN, *R.* 13, 183). Aus *β*-Methyl-d-glykosid durch Umlagerung mittels methylalkoholischer Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur (VAN EK.). Entsteht neben *β*-Methyl-d-glykosid bei 30-stdg. Erhitzen von 1 g *α*-Äthyl-d-glykosid mit 10 ccm Methylalkohol und 0,05 g HCl-Gas auf 100° (E. F., *B.* 28, 1152). Bei mehrtägigem Stehen einer mit HCl-Gas gesättigten Lösung von 1 Tl. *β*-Acetochlor-d-glykose oder *β*-Pentaacetyl-d-glykose (Syst. No. 159) in 6 Tln. Methylalkohol (E. F., *B.* 26, 2407; vgl. KÖNIGS, E. KNORR, *B.* 34, 966). Durch Verseifung von Tetraacetyl-*α*-methyl-d-glykosid (Syst. No. 159) mit Alkalien (Kö., E. KN., *B.* 34, 970; E. F., AR., *C.* 1901 I, 884; *B.* 34, 2893). Durch längeres Stehen methylalkoholischer Lösungen von Maltose, Milchzucker oder Rohrzucker, die mit HCl-Gas gesättigt sind (FOERG, *M.* 24, 357). Beim Kochen von Stärke mit Methylalkohol, der 1°/₀ HCl-Gas enthält (E. F., *B.* 28, 1151). — *Darst.* Man löst 1 Tl. wasserfreie, gepulverte Glykose durch ³/₄-stdg. Kochen in 4 Tln. wasserfreiem, 0,25°/₀ HCl-Gas enthaltendem Methylalkohol, erhitzt die entstandene Flüssigkeit 50 Stunden lang im Rohr auf 100° und dampft die Lösung auf ¹/₃ ihres Volumens ein; bei längerem Stehen oder rascher auf Zusatz einiger Krystalle scheidet sich dann das *α*-Methyl-d-glykosid aus, das nach 12 Stunden abfiltriert und aus 18 Tln. heißem Äthylalkohol umkrystallisiert wird. Die Mutterlauge liefert bei weiterem 40-stündigen Erhitzen mit 2,5 Tln. 0,25°/₀ HCl-Gas enthaltendem Methylalkohol auf 100° und nachträglicher Konzentrierung der Lösung weitere Mengen des *α*-Methyl-d-glykosids (E. FISCHER, *B.* 28, 1151). Statt von Glykose kann man zur Gewinnung auch von Stärke ausgehen, die beim 15-stündigen Kochen mit 10 Tln. 1°/₀ HCl-Gas enthaltendem Methylalkohol eine gute Ausbeute an *α*-Methyl-d-glykosid liefert (E. F., *B.* 28, 1151).

Rhombisch bisphenoidische (TIETZE, *C.* 1898 II, 1060; vgl. GROTH, Chemische Krystallographie, Bd. III [Leipzig 1910], S. 446) Krystalle (aus Wasser) (E. F., *B.* 28, 1151). Dre-

hungsvermögen der Krystalle pro Zentimeter: +44° (DUFET, *C.* 1905 I, 554). F: 165—166° (E. F., *B.* 26, 2406). $Kp_{0,2}$: 200° (E. FISCHER, HARRIES, *B.* 35, 2162). Schmeckt süß (E. F., *B.* 26, 2406). Löslichkeit bei 17°: in Wasser 63, in absolutem Alkohol 0,5, in Alkohol von 90% 1,6 (VAN EKENSTEIN, *R.* 13, 185); fast unlöslich in Äther (E. F., *B.* 26, 2406). Zeigt keine Mutarotation (E. F., *B.* 26, 2406; VAN EK.). Für eine 10%ige wäßr. Lösung ist $[\alpha]^{20}$: +157,5° (E. F., *B.* 26, 2406); für eine 1%ige wäßr. Lösung ist $[\alpha]_D$: +158,2° (VAN EK.); für eine 1%ige Lösung in Alkohol von 90% ist $[\alpha]_D$: +160,8° (VAN EK., *R.* 13, 185 Anm.). Mol. Verbrennungswärme: 846,4 Cal. (für konstantes Volum), 846,7 Cal. (für konstanten Druck) (E. FISCHER, v. LOEBEN, *C.* 1901 I, 895). — α-Methyl-d-glykosid wandelt sich unter dem Einfluß von HCl in Methylalkohol partiell in β-Methyl-d-glykosid unter Herstellung eines Gleichgewichts um (JUNGIUS, *Ph. Ch.* 52, 97). Die Einw. des elektrischen Gleichstromes auf die wäßr. Lösung bewirkt allmählich Hydrolyse (NEUBERG, *Bio. Z.* 17, 275). α-Methyl-d-glykosid reduziert nicht FEHLINGsche Lösung (E. F., *B.* 26, 2407). Zerfällt durch Kochen mit verd. Säuren in Glykose und Methylalkohol (E. F., *B.* 26, 2407); Geschwindigkeit der Hydrolyse durch verd. Salzsäure: VAN EK.; ARMSTRONG, *C.* 1904 II, 1609. Liefert bei der Methylierung mit Methyljodid und Silberoxyd in methylalkoholischer Lösung hauptsächlich Trimethyl-α-methyl-d-glykosid, aus dem dann weiter durch CH_3I und Ag_2O (bei Abwesenheit von Methylalkohol) Tetramethyl-α-methyl-d-glykosid entsteht (PURDIE, IRVINE, *Chem. N.* 86, 191; *Soc.* 83, 1028). Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin (E. F., *B.* 26, 2407). — α-Methyl-d-glykosid wird von Emulsin (im Gegensatz zur β-Verbindung) nicht angegriffen (E. F., *B.* 27, 2990; *H.* 26, 65). Wird von einem Hefe-Enzym (Hefe-Maltase?) in (α-)Glykose (vgl. S. 880) und Methylalkohol gespalten (E. F., *B.* 26, 2407; 27, 2987, 2990, 3479; 28, 1430 Anm., 1435; *H.* 26, 65, 73, 79; E. F., LINDNER, *B.* 28, 985; KALANTHAR, *H.* 26, 90; ARMSTRONG, *Soc.* 83, 1307, 1313; *C.* 1904 II, 1609). Nach MARINO, FIORENTINO (*G.* 36 II, 400) bewirkt hingegen Malzmaltase keine Hydrolyse. Spaltung durch tierische Enzyme: BIERRY, *C. r.* 149, 314; vgl. E. FISCHER, NIEBEL, *J.* 1896, 1009. Physiologisches Verhalten: MÜNCH, *H.* 29, 509.

β-Methyl-d-glykosid $C_7H_{14}O_6$ = $HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot \overline{CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH}\cdot O\cdot CH_3$ (Ring-O zwischen den beiden CH). Entspricht sterisch der β-Glykose (S. 881) (ARMSTRONG, *Soc.* 83, 1307). — *B.* Entsteht neben α-Methyl-d-glykosid und d-Glykosedimethylacetal beim Behandeln von Glykose mit HCl-Gas in Methylalkohol (VAN EKENSTEIN, *R.* 13, 184; E. FISCHER, *B.* 27, 2986; 28, 1151); vgl. IRVINE, CAMERON, *Soc.* 87, 902). Durch Einw. von Dimethylsulfat und KOH auf Glykose (MAQUENNE, *Bl.* [3] 33, 470). Neben α-Methyl-d-glykosid beim Erhitzen von α-Äthyl-d-glykosid mit HCl-Gas enthaltendem Methylalkohol (E. F., *B.* 28, 1152). Durch 2—3-tägige Einw. von Methylalkohol auf β-Acetobromglykose (Syst. No. 159) (KÖNIGS, E. KNORR, *C.* 1900 II, 180; *B.* 34, 965). Durch Verseifung von Tetraacetyl-β-methyl-d-glykosid (Syst. No. 159) mit Alkali (K., K., *B.* 34, 967). Neben Glykose bei der Einw. von Hefe-Enzym auf β-Methylmaltosid (E. FISCHER, ARMSTRONG, *B.* 34, 2897). — *Darst.* Man verfährt wie bei der Darstellung von α-Methyl-d-glykosid (s. S. 898), wobei in der ersten Mutterlauge sich neben α-Verbindung viel β-Methyl-d-glykosid befindet; man dampft dieselbe zum Sirup ein und läßt einige Wochen stehen, oder man versetzt sie mit Äther bis zur Trübung und läßt 3—8 Tage in der Kälte stehen. Zur Reindarstellung werden die ausgeschiedenen Krystalle, welche noch α-Verbindung beigemengt enthalten, erst aus absolutem Alkohol, dann aus 80%igem Alkohol fraktioniert krystallisiert (E. FISCHER, *B.* 28, 1151). Man löst 10 g Glykose in 125 ccm Wasser, fügt 12 g Dimethylsulfat hinzu und versetzt allmählich bei ca. 30° mit konz. Kalilauge (D: 1,4), so daß die Reaktion dauernd alkalisch bleibt und erst zum Schluß neutral wird; wenn die Flüssigkeit FEHLINGsche Lösung nicht mehr reduziert (was nach ca. 30—40 Minuten der Fall ist), dampft man sie ein, indem man dafür sorgt, daß sie neutral bleibt, versetzt den Sirup mit 5—6 Volumen starken Alkohols, kühlt rasch ab, wodurch methylschwefelsaures Kalium ausfällt, filtriert, konzentriert die alkoh. Lösung und läßt krystallisieren. Man reinigt durch Umkrystallisieren aus Alkohol in Gegenwart von Perchlorsäure (MAQUENNE). — Tetragonale (TIETZE, *C.* 1898 II, 1081) Tafeln aus Alkohol; Blättchen (aus 200 Tln. heißem Essigester) (KÖNIGS, KNORR). Enthält ½ Mol. H_2O, das bei 100° entweicht und an der Luft wieder aufgenommen wird (VAN EK.; KÖNIGS, KNORR). Schmilzt wasserfrei bei 104° (VAN EK.), ca. 108° (MAQUENNE; vgl. K., K.). Löslichkeit bei 17°: in Wasser 58, in absolutem Alkohol 1,5, in Alkohol von 90% 4,2 (VAN EK.); kaum löslich in Äther (K., K.). Zeigt keine Mutarotation (VAN EK.). Für eine 8%ige wäßr. Lösung ist $[\alpha]_D$: —31,85°; für eine 1%ige wäßr. Lösung ist $[\alpha]_D$: —32,25°; für eine 1%ige Lösung in 90%igem Alkohol ist $[\alpha]_D$: —32,8° (berechnet auf wasserhaltige Substanz) (VAN EK.). Molekulare Verbrennungswärme: 844,9 Cal. (für konstantes Volum), 845,2 Cal. (für konstanten Druck) (E. FISCHER, v. LOEBEN, *C.* 1901 I, 895). — β-Methyl-d-glykosid wandelt sich unter dem Einfluß von HCl in Methylalkohol partiell in α-Methyl-d-glykosid unter Herstellung eines Gleichgewichts um (VAN EK.; JUNGIUS, *Ph. Ch.* 52, 97). Gleicht in seinem chemischen Verhalten im allgemeinen der α-Verbindung; wird aber durch Säuren rascher

zu Glykose und Methylalkohol hydrolysiert als jene (VAN EK.; ARMSTRONG, *C.* 1904 II, 1609). — Wird von Emulsin in (β-)Glykose (vgl. S. 881) und Methylalkohol gespalten (E. FISCHER, *B.* 27, 2990; *H.* 26, 65; ARMSTRONG, *Soc.* 83, 1307, 1312). Die gleiche Spaltung bewirkt nach MARINO, FIORENTINO (*G.* 36 II, 401) Malz-Maltase, während das die α-Verbindung spaltende Hefe-Enzym (Hefe-Maltase?) (s. S. 899) nicht einwirkt (E. F., *B.* 27, 2987; *H.* 26, 65). Spaltung durch tierische Enzyme: E. FISCHER, NIEBEL, *J.* 1896, 1009; BIERRY, *C. r.* 149, 315.

Trimethyl-α-methyl-d-glykosid $C_{10}H_{20}O_6$ =
$HO\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Methyl-d-glyko-
O

sid, Methyljodid und Silberoxyd in Methylalkohol (PURDIE, IRVINE, *Chem.* N. 86, 191; *Soc.* 83, 1028; PURDIE, BRIDGETT, *Soc.* 83, 1037). — Zäher Sirup. Kp_{17}: 167—170°. D_4^{20}: 1,1656. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther. Schwach süß (P., I.). $[\alpha]_D^{20}$: +129,8° (ohne Lösungsmittel) (P., I.); $[\alpha]_D^{20}$: +150,2° (in 5%iger alkoholischer Lösung) (P., B., *Soc.* 83, 1038; vgl. P., I., *Soc.* 83, 1029). — Reduziert nicht FEHLINGsche Lösung (P., I.). Gibt bei der Hydrolyse mit verd. Salzsäure Trimethyl-d-glykose (P., B.). Liefert mit überschüssigem Methyljodid und Silberoxyd Tetramethyl-α-methyl-d-glykosid (P., I.).

Tetramethyl-α-methyl-d-glykosid $C_{11}H_{22}O_6$ =
$CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man methyliert
O

α-Methyl-d-glykosid zunächst mit Methyljodid und Silberoxyd in Methylalkohol und beendigt die Methylierung, indem man das Reaktionsprodukt (hauptsächlich Trimethyl-α-methyl-d-glykosid) in Methyljodid löst und erneut mit Silberoxyd behandelt (PURDIE, IRVINE, *Chem. N.* 86, 192; *Soc.* 83, 1030; 85, 1058). Aus Tetramethyl-d-glykose durch Methylierung mit Methyljodid und Silberoxyd oder mit HCl enthaltendem Methylalkohol, neben dem diastereoisomeren Tetramethyl-β-methyl-d-glykosid (s. u.) (PURDIE, IRVINE, *Soc.* 85, 1062, 1063). — Flüssig. Kp_{13}: 148—150°; D_4^{20}: 1,1082; n_D^{20}: 1,4464; $[\alpha]_D^{20}$: +154,4° (ohne Lösungsmittel), +147,4° (in Wasser; p = 10,024), +153,9° (in Äther; p = 12,345) (P., I., *Soc.* 85, 1059). Über das anomale optische Verhalten in Äthyljodid vgl. IRVINE, MOODIE, *Soc.* 89, 1584; s. dort auch über Drehung in Aceton. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther (P., I., *Soc.* 83, 1031). — Tetramethyl-α-methyl-d-glykosid geht beim Erhitzen mit 0,25% HCl enthaltendem Methylalkohol auf 120° teilweise, unter Herstellung eines Gleichgewichts, in das diastereoisomere Tetramethyl-β-methyl-d-glykosid über; dieselbe teilweise Umwandlung findet in HCl-haltigem Benzol statt (IRVINE, CAMERON, *Soc.* 87, 905). Ist ohne Einw. auf FEHLINGsche Lösung (P., I., *Soc.* 83, 1031). Bei der Hydrolyse mit verd. Salzsäure entsteht Tetramethyl-d-glykose (P., I., *Soc.* 83, 1031); die Hydrolyse findet langsamer statt als bei der entsprechenden β-Verbindung (P., I., *Soc.* 85, 1065). — Wird durch Emulsin kaum angegriffen (P., I., *Soc.* 85, 1065).

Tetramethyl-β-methyl-d-glykosid $C_{11}H_{22}O_6$ =
O
$CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Methyl-d-glykosid mit Methyljodid und Silberoxyd, analog dem diastereoisomeren Tetramethyl-α-methyl-d-glykosid (IRVINE, CAMERON, *Soc.* 87, 903). Aus Tetramethyl-d-glykose durch Behandlung mit Methyljodid und Silberoxyd oder mit HCl enthaltendem Methylalkohol, neben Tetramethyl-α-methyl-d-glykosid (PURDIE, IRVINE, *Soc.* 83, 1034; 85, 1061, 1063). — Nadeln (aus Alkohol). F: 40—41° (I., C.). Kp_8: 124—127° (P., I., *Soc.* 83, 1035). Leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln (P., I., *Soc.* 85, 1061). $[\alpha]_D^{20}$: —17,34° (in Wasser; c = 4,4130); $[\alpha]_D^{20}$: —17,43° (in Alkohol; c = 5,0200) (I., C., *Soc.* 87, 903). Über das optische Verhalten in Äthyljodid vgl. IRVINE, MOODIE, *Soc.* 89, 1585; über optische Drehung in Benzol und Aceton s. I., C., *Soc.* 87, 903. — Tetramethyl-β-methyl-d-glykosid geht beim Erhitzen mit 0,25% HCl enthaltendem Methylalkohol auf 120° teilweise, unter Herstellung eines Gleichgewichts, in das diastereoisomere Tetramethyl-α-methyl-d-glykosid über; dieselbe Reaktion findet in HCl-haltigem Äther, Aceton oder Benzol statt (I., C., *Soc.* 87, 905). Ist ohne Einw. auf FEHLINGsche Lösung (P., I., *Soc.* 83, 1035). Wird durch verd. Salzsäure rascher zu Tetramethyl-d-glykose hydrolysiert als die entsprechende α-Verbindung (P., I., *Soc.*, 85, 1065). — Wird von Emulsin hydrolysiert (P., I., *Soc.* 85, 1065; vgl. I., C., *Soc.* 87, 904).

Benzal-α-methyl-d-glykosid $C_{14}H_{18}O_6$ und **Benzal-β-methyl-d-glykosid** $C_{14}H_{18}O_6$ s. Syst. No. 2956.

α-Methyl-d-glykosid-tetranitrat $C_7H_{10}O_{14}N_4$ =
$O_2N\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot CH\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot CH\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Nitrierung
O

von α-Methyl-d-glykosid (WILL, LENZE, *B.* 31, 80). — Glänzende Tafeln aus Alkohol. F:

49—50°. Zersetzt sich bei 135°; bei 50° recht beständig. $[\alpha]_D^{20}$: +140° (in 6,2%iger alkoholischer Lösung). — Reduziert FEHLINGsche Lösung auch beim Erwärmen nur langsam. Alkoholisches Schwefelammonium regeneriert das α-Methyl-d-glykosid.

d-Glykosedimethylacetal $C_8H_{18}O_7$ = HO·CH_2·[CH(OH)]$_4$·CH(O·CH_3)$_2$. *B.* Man schüttelt fein gepulverte Glykose bei Zimmertemperatur mit 20 Tln. Methylalkohol, der 1% HCl enthält, bis zur völligen Lösung (10—12 Stunden), entfernt HCl durch Silbercarbonat, verdampft im Vakuum und laugt den Rückstand mit Essigester aus (E. FISCHER, *B.* **28**, 1145). — Süßer Sirup. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, ziemlich schwer in Aceton, Essigester. — Reduziert FEHLINGsche Lösung nicht. Wird durch warme wäßr. Säuren leicht zu Glykose hydrolysiert. Geht beim Erhitzen mit methylalkoholischer Salzsäure teilweise in α- und β-Methyl-d-glykosid über. Reagiert nicht mit Phenylhydrazin. — Wird weder von Hefe-Enzym noch von Emulsin gespalten (E. F., *B.* **28**, 1145, 1431).

α-Äthyl-d-glykosid $C_8H_{16}O_6$ = HO·CH_2·CH(OH)·CH·CH(OH)·CH(OH)·CH·O·C_2H_5.
(Ringschluß: CH ——O—— CH)

B. Bei 72-stündigem Erhitzen von 1 Tl. wasserfreier Glykose mit 4 Tln. Alkohol (mit 0,25% HCl) auf 100°; man engt die alkoholische Lösung ein, kocht den Rückstand einige Stunden mit Essigester aus, verjagt den Essigester und krystallisiert den Rückstand aus absolutem Alkohol um (E. FISCHER, *B.* **28**, 1153). — Rhombisch bisphenoidische Säulen (TIETZE, *C.* **1898** II, 1081; vgl. GROTH, Chemische Krystallographie, Bd. III [Leipzig 1910], S. 447). F: 113—114°. Sehr leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, fast unlöslich in Äther. Schmeckt süß. $[\alpha]_D^{20}$: +150,5° (in 9%iger wäßr. Lösung). — Wird durch Hefe-Enzym gespalten.

(Ringschluß: CH ——O—— CH)
β-Äthyl-d-glykosid $C_8H_{16}O_6$ = HO·CH_2·CH(OH)·CH·CH(OH)·CH(OH)·CH·O·C_2H_5. *B.* Durch Schütteln von Tetraacetyl-β-äthyl-d-glykosid mit n-Natronlauge oder Barytwasser (KÖNIGS, E. KNORR, *B.* **34**, 972). — Sirup. Leicht löslich in Wasser, Alkohol; schwer in Essigester. $[\alpha]_D^{20}$: —30°7′ (in Wasser; 0,2985 g gelöst zu 7,5 g). — Wird von Emulsin leicht gespalten, ist aber gegen Hefe-Enzym beständig.

β-Amylenhydrat-d-glykosid $C_{11}H_{22}O_6$ =
(Ringschluß: CH ——O—— CH)
HO·CH_2·CH(OH)·CH·CH(OH)·CH(OH)·CH·O·C(CH_3)$_2$·C_2H_5. *B.* Aus seiner Tetraacetylverbindung (Syst. No. 159) beim Schütteln mit Barytwasser (E. FISCHER, RASKE, *B.* **42**, 1467). — Nadeln (aus Äther) mit 1 Mol. H_2O. F: 113°; schmilzt wasserfrei gegen 125—126° (korr.). Schmeckt bitter. Sehr leicht löslich in Alkohol, Wasser, unlöslich in Petroläther; 0,5 g lösen sich in ca. 400 ccm Äther. $[\alpha]_D^{20}$: —17,2° (in Wasser; 0,3204 g wasserfreie Substanz, gelöst zu 4,3357 g). — Wird durch Kochen mit verd. Schwefelsäure rasch, durch Emulsin langsamer hydrolysiert.

Über **Methylen-d-glykose** s. im Artikel Glykose, S. 885 und bei Umwandlungsprodukten von Glykose, S. 896.

α- und β-Glykochloralose $C_8H_{11}O_6Cl_3$ s. Syst. No. 2735; **Dichloralglykose** $C_{10}H_{10}O_6Cl_6$ und **Monochloralglykosan** $C_8H_9O_5Cl_3$ s. S. 896.

Isopropyliden-d-glykose, d-Glykoseaceton $C_9H_{16}O_6$ s. Syst. No. 2956.

Diisopropyliden-d-glykose, d-Glykosediaceton $C_{12}H_{20}O_6$ s. Syst. No. 3030.

Disaccharide $C_{12}H_{22}O_{11}$: Isomaltosen, Revertose, Isolactose s. S. 894—895; Isotrehalose s. bei β-Acetobromglykose, Syst. No. 159; ein oktamethyliertes Glykosidoglykosid s. bei Tetramethyl-d-glykose S. 898. Natürliche Disaccharide, z. B. Maltose, s. Syst. No. 4751 ff.

d-Glykoseschweflige Säure $C_6H_{14}O_8S$ = HO·CH_2·[CH(OH)]$_4$·CH(OH)·O·SO_2H. — Natriumsalz. $NaC_6H_{13}O_8S$. *B.* Entsteht neben einem leichter löslichen diastereoisomeren Salz bei wochenlangem Einleiten von SO_2 in eine Lösung von 100 g Glykose und 26,7 g Na_2CO_3 in 200 ccm Wasser; man fällt das schwerer lösliche Salz durch Alkohol (KERP, *C.* **1904** II, 57; KERP, BAUR, *C.* **1907** II, 971). — Verfilzte Nadeln. Löslich in Wasser, ziemlich löslich in Methylalkohol. Die wäßr. Lösung reagiert gegen Lackmus sauer. Ist in wäßr. Lösung linksdrehend und lagert sich teilweise in das Stereoisomere um, wobei schwache Rechtsdrehung eintritt. Dissoziation in Glykose und Disulfit in wäßr. Lösung: KERP, *C.* **1904** II, 58.

„Tetramethylchlor-d-glykose“ $C_{10}H_{19}O_5Cl$ =
CH_3·O·CH_2·CH(O·CH_3)·CH·CH(O·CH_3)·CH(O·CH_3)·CHCl. *B.* Beim Erhitzen einer 10%igen
(Ringschluß: CH ——O—— CHCl)
Lösung von Tetramethyl-d-glykose (oder Tetramethyl-α-methyl-d-glykosid) in Benzol mit 1 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade (IRVINE, MOODIE, *Soc.* **93**,

105). — Farbloses Öl. Auch im Vakuum nicht unzersetzt flüchtig. Löslich in organischen Mitteln, unlöslich in Wasser. Dreht in Methylalkohol stark nach rechts. — Wird durch Erhitzen mit Wasser leicht zu Tetramethyl-d-glykose und HCl hydrolysiert. Beim Schütteln der Lösung in Methylalkohol mit Silbercarbonat entsteht ein Gemisch von Tetramethyl-α- und β-methyl-d-glykosid.

„Tetramethylbrom-d-glykose" $C_{10}H_{19}O_5Br$ = $CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CHBr$ (CH und CHBr durch O verbunden). *B.* Aus Tetramethyl-d-glykose und PBr_5 in Benzol bei höchstens 80° (IRVINE, MOODIE, *Soc.* 93, 106). — Ist der entsprechenden Chlorverbindung sehr ähnlich, aber unbeständiger; zersetzt sich schon beim Aufbewahren im Dunkeln im Vakuum in wenigen Tagen vollständig. In Aceton rechtsdrehend.

d-Glykosimin $C_6H_{13}O_5N$ = $HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH{:}NH$ bezw. $HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH\cdot NH_2$ (CH und CH durch O verbunden) bezw. $HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH\cdot OH$ (CH und CH durch NH verbunden). Zur Bezeichnung und Konstitution vgl.: E. FISCHER, LEUCHS, *B.* 35, 3790; IRVINE, *Bio. Z.* 22, 363). — *B.* Man sättigt die Suspension von 15 g wasserfreier Glykose in 250 ccm absolutem Alkohol mit NH_3, läßt 10 Tage unter häufigem Schütteln stehen und läßt die Lösung dann etwa 1 Monat lang in einer Schale bei Luftabschluß krystallisieren (STONE, *Am.* 17, 193). Entsteht besser bei mehrwöchigem Stehen von Glykose mit absolutem Methylalkohol, der vorher mit trocknem NH_3-Gas gesättigt worden ist (LOBRY DE BRUYN, *R.* 14, 99; *B.* 28, 3083). — Nadeln (aus 95%ig. Methylalkohol). F: 127—128° (unter Zersetzung) (L. DE B.), 122—123° (STONE). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol und Äther (ST.). Süß (ST.). Für 3,19 g Substanz, gelöst in Wasser zu 25 ccm, ist $[\alpha]_D^{?}$: +19,45° (L. DE B.). — Verliert an der Luft und auch beim Kochen mit Wasser NH_3; in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich beständig (L. DE B.). Wird schon von verdünnten Säuren in NH_3 und Glykose zerlegt (L. DE B.). Beim Kochen mit absol. Methylalkohol entsteht Di-d-glykosimin $C_{12}H_{23}O_{10}N$ (s. u.) (SJOLLEMA, *R.* 18, 292).

Di-d-glykosimin $C_{12}H_{23}O_{10}N$ = $[HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH—]_2NH$ (CH und CH durch O verbunden). *B.* Beim mehrstündigen Kochen von d-Glykosimin mit absolutem Methylalkohol (SJOLLEMA, *R.* 18, 292). — Tafeln mit $2H_2O$; das Wasser entweicht bei mehrwöchigem Stehen über Schwefelsäure. F: 132—134°. Löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Die wäßr. Lösung ist linksdrehend; die Linksdrehung nimmt beim Stehen der Lösung allmählich ab und geht schließlich in Rechtsdrehung über. — Zersetzt sich bereits in wäßr. Lösung sowie beim kurzen Erwärmen mit verdünnten Säuren unter Abspaltung von NH_3.

Glykosamin $C_6H_{13}O_5N$ = $HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_3\cdot CH(NH_2)\cdot CHO$ s. Syst. No. 360.

Isoglykosamin $C_6H_{13}O_5N$ = $HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$ s. ebenda.

d-Glykosoxim $C_6H_{13}O_6N$ = $HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH{:}N\cdot OH$, nach IRVINE, GILMOUR (*Soc.* 93, 1433): $HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH\cdot NH\cdot OH$ (CH und CH durch O verbunden). — *B.* Bei dreitägigem Stehen einer wäßr. Lösung von Glykose und reinem Hydroxylamin (dargestellt aus Hydroxylaminsulfat und Baryt) (JACOBI, *B.* 24, 697). — *Darst.* Man versetzt eine heiße Lösung von 77 g salzsaurem Hydroxylamin in 25 ccm Wasser mit einer lauwarmen Lösung von 25 g Natrium in 300 ccm absolutem Alkohol, saugt nach dem Erkalten ab, wäscht den Niederschlag mit 300 ccm absolutem Alkohol, trägt in die vereinigten, bis fast zum Sieden erhitzten Filtrate 180 g pulverisierte Glykose ein und läßt mehrere Tage bei 35—40° stehen (WOHL, *B.* 26, 730; vgl. NEUBERG, WOHLGEMUTH, *H.* 35, 33; ROUX, *A. ch.* [8] 1, 77). — Mikroskopische Nadeln (aus Methylalkohol). F: 136—137° (JACOBI), 137,5° (WOHL). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (J.). Schmeckt schwach süß (J.). Zeigt Mutarotation; der Endwert für eine 9,37%ige wäßr. Lösung (die zuerst stärker nach links drehte) ist $[\alpha]_D^{20}$: —2,2° (J.; vgl. J., G., *Soc.* 93, 1435). — Reduziert FEHLINGsche Lösung in der Wärme stark (J.). Durch Reduktion mit Natriumamalgam (MAQUENNE, ROUX, *C. r.* 132, 980; ROUX, *A. ch.* [8] 1, 78) oder Calciumdrehspänen und Wasser (NEUBERG, MARX, *C.* 1907 I, 1321) entsteht 6-Amino-hexan-pentol-(1.2.3.4.5) (d-Glykamin). Beim Abdampfen mit konz. Natronlauge wird Blausäure abgespalten (WOHL, *B.* 24, 995). Bei der erschöpfenden Methylierung mit Methyljodid und Silberoxyd entsteht Tetramethyl-d-glykosoximmethyläther (s. S. 903) (IRVINE, GILMOUR, *Soc.* 93, 1435). Durch Acetylieren mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin bei 0° entsteht Hexaacetyl-d-glykosoxim; beim Eindampfen einer heiß bereiteten wäßr. Lösung des Oxims unter vermindertem Druck bei 45—50° hinterbleibt ein (beim Stehen wieder in das krystallinische Oxim übergehender)

Sirup (isomere Form des Oxims?), welcher, unter denselben Bedingungen wie das krystallinische Oxim acetyliert, das Dekaacetat eines Anhydrides aus zwei Mol. Glykosoxim liefert (BEHREND, *A.* **353**, 116). Wird mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin in der Hitze acetyliert, so entsteht gleichzeitig neben diesen beiden Acetylderivaten noch Pentaacetyl-d-glykonsäurenitril (B.). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht Pentaacetyl-d-glykonsäurenitril (WOHL, *B.* **26**, 732; NEUBERG, WOHLGEMUTH).

Tetramethyl-d-glykosoxim $C_{10}H_{21}O_6N$, nach IRVINE, MOODIE (*Soc.* **93**, 97) Gemisch von zwei Diastereoisomeren der Formel:
$CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH\cdot NH\cdot OH$ (die beiden CH durch O verbunden). *B.* 10 g Tetramethyl-d-glykose werden in 200 ccm Methylalkohol mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Hydroxylamin $1^1/_2$ Stunden gekocht (IRVINE, MOODIE, *Soc.* **93**, 100). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 61—68°. Leicht löslich in Wasser und organischen Mitteln außer Petroläther. Zeigt keine Mutarotation. $[\alpha]_D^{20}$: +27,8° (in $5^0/_0$iger wäßr. Lösung); $[\alpha]_D$: +25,9° (in $5^0/_0$iger methylalkoholischer Lösung). — Reduziert FEHLINGsche Lösung erst beim Kochen. Gibt beim Erhitzen mit wäßr. Chlorwasserstoffsäure auf 100° Tetramethyl-d-glykose und Hydroxylamin. Nimmt bei Einw. von Methyljodid und Silberoxyd nur ein CH_3 auf, unter Bildung von Tetramethyl-d-glykosoximmethyläther.

Tetramethyl-d-glykosoximmethyläther $C_{11}H_{23}O_6N$, nach IRVINE, MOODIE (*Soc.* **93**, 97) Gemisch von zwei Diastereoisomeren der Formel:
$CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH\cdot NH\cdot O\cdot CH_3$ (die beiden CH durch O verbunden). *B.* Aus Tetramethyl-d-glykosoxim, gelöst in 10 Mol.-Gew. Methyljodid, bei Einw. von 5 Mol.-Gew. Silberoxyd (IRVINE, MOODIE, *Soc.* **93**, 101). Bei der erschöpfenden Methylierung von d-Glykosoxim mit Methyljodid und Silberoxyd (IRVINE, GILMOUR, *Soc.* **93**, 1435). — Kp_{10}: 144—146° (I., M.); Kp_{20}: 160—165° (I., G.). $[\alpha]_D^{20}$: +39,8° (in Methylalkohol; p = 5) (J. M.). — Bei der Hydrolyse mit siedender verdünnter Salzsäure entsteht Tetramethyl-d-glykose (I., M.; I., G.).

d-Glykosealdazin $C_{12}H_{24}O_{10}N_2 = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei $2^1/_2$-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von (je 4 g) Glykose mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat (berechnet auf 1 Mol.-Gew. Glykose) und (30 ccm) wasserfreiem Methylalkohol; man tröpfelt die nach dem Abkühlen abgegossene, methylalkoholische Lösung vorsichtig unter Umrühren in eine Mischung von absolutem Äther mit etwas wasserfreiem Aceton ein (DAVIDIS, *B.* **29**, 2308). — Krystallpulver. F: ca. 100°. Äußerst hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. — Zerfällt mit verdünnten Säuren sofort in Hydrazin und Glykose.

d-Glykose-diäthylmercaptal $C_{10}H_{22}O_5S_2 = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH(S\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man schüttelt die auf 0° abgekühlte Lösung von 70 g Glykose in 70 g Salzsäure (D: 1,19) mit 40 g Äthylmercaptan (E. FISCHER, *B.* **27**, 674). — Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). F: 127—128°. Schmeckt bitter. Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Wasser, sehr wenig in Äther und Benzol. Für eine $4,9^0/_0$ige, wäßr. Lösung ist bei 50° $[\alpha]_D$: —29,8°. Löslich in Natronlauge. — Reduziert nicht FEHLINGsche Lösung. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure erfolgt Spaltung in Glykose und Äthylmercaptan. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin (E. F., *B.* **27**, 675). — Ist sowohl gegen Hefe-Enzym wie gegen Emulsin beständig (E. F., *B.* **28**, 1431). — $NaC_{10}H_{21}O_5S_2$ (bei 100°). Feine Nadeln. Leicht löslich in warmem Alkohol. Wird durch Wasser teilweise zerlegt (E. F., *B.* **27**, 675).

d-Glykose-diisoamylmercaptal $C_{16}H_{34}O_5S_2 = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH(S\cdot C_5H_{11})_2$. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von 5 Tln. Glykose in 20 Tln. Salzsäure (D: 1,19) mit 6 Tln. Isoamylmercaptan (E. FISCHER, *B.* **27**, 678). — Feine Nadeln (aus Alkohol). F: 138—142°. Schwer löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol.

d-Glykose-äthylenmercaptal $C_8H_{16}O_5S_2$ und **d-Glykose-trimethylenmercaptal** $C_9H_{18}O_5S_2$ s. Syst. No. 2735.

β) ***l-Glykose, linksdrehende Glykose*** (Konfiguration entsprechend Formel II auf S. 879). *V.* Der in Blättern und Blüten von Grindelia robusta sich findende Zucker ist vielleicht l-Glykose (POWER, TUTIN, *C.* **1906** II, 1623). — *B.* Durch Reduktion einer heißen, stets sauer gehaltenen Lösung von l-Glykonsäurelacton mit Natriumamalgam (letzte Stufe einer von l-Arabinose ausgehenden Synthese) (E. FISCHER, *B.* **23**, 2618). — Zu Warzen vereinigte Prismen (aus Methylalkohol + absolutem Alkohol). F: 141—143°. Schmeckt

rein süß. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol. Zeigt Mutarotation; der Endwert der Drehung für eine Lösung von 0,1752 g in 4,0838 g Wasser, die zuerst stärker nach links drehte, ist $[\alpha]_D^{20}$: —51,4°. — Vergärt nicht mit Bierhefe. — Verhält sich im übrigen wie d-Glykose.

α-Methyl-l-glykosid $C_7H_{14}O_6$ = HO·CH_2·CH(OH)·CH·CH(OH)·CH(OH)·CH·O·CH_3 (CH···CH verbunden durch O).

B. Entsteht neben (nicht rein erhaltenem) β-Methyl-l-glykosid beim Erhitzen von l-Glykose mit 0,25°/₀ HCl-Gas enthaltendem Methylalkohol, analog dem α-Methyl-d-glykosid (S. 898) (E. Fischer, *B.* 28, 1152). — $[\alpha]_D$: —156,9° (in ca. 5°/₀iger wäßr. Lösung). — Wird weder von Hefe-Enzym noch von Emulsin angegriffen (E. F., *B.* 27, 3483). — Gleicht sonst ganz dem α-Methyl-d-glykosid.

γ) ***dl-Glykose*** (Formel I + Formel II auf S. 879). *B.* Aus d- + l-Glykose oder durch Reduktion von dl-Glykonsäure mit Natriumamalgam (E. Fischer, *B.* 23, 2620). — Sirup. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in absol. Alkohol. — Vergärt mit Bierhefe zur Hälfte, indem die l-Glykose übrig bleibt.

α-Methyl-dl-glykosid $C_7H_{14}O_6$ = HO·CH_2·CH(OH)·CH·CH(OH)·CH(OH)·CH·O·CH_3 (CH···CH verbunden durch O).

B. Durch Vermischen der wäßr. Lösungen von 1 Tl. α-Methyl-d-glykosid und 1 Tl. α-Methyl-l-glykosid (E. Fischer, *B.* 28, 1152). — Nadeln (aus Alkohol). F: 163—166°.

b) ***Gulosen*** $C_6H_{12}O_6$ =

```
           OH H  OH OH                          H  OH H  H
I. HO·CH2·C——C——C——C·CHO   und   II. HO·CH2·C——C——C——C·CHO.
           H  OH H  H                           OH H  OH OH
```

α) ***d-Gulose, rechtsdrehende Gulose*** (Konfiguration entsprechend Formel I). *B.* Beim Behandeln einer sauer gehaltenen Lösung des Lactons der d-Gulonsäure $C_6H_{10}O_6$ mit Natriumamalgam (E. Fischer, Piloty, *B.* 24, 526). — Sirup. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol. Nicht oder sehr schwer vergärbar (F., P.).

β) ***l-Gulose, linksdrehende Gulose*** (Konfiguration entsprechend Formel II). *B.* Durch Reduktion einer stets sauer gehaltenen Lösung von l-Gulonsäurelacton mit Natriumamalgam (E. Fischer, Stahel, *B.* 24, 532; Blanksma, van Ekenstein, *C.* 1908 II, 1583; van Ekenstein, Blanksma, *R.* 27, 3). — Hellgelber Sirup, der in flüssiger Luft zu einer glasartigen Masse erstarrt. $[\alpha]_D$: —20,4° (Blanksma, v. Ekenstein, *C.* 1908 II, 1583). Schmeckt süß (F., St.). — Geht durch Reduktion in l-Sorbit über (E. Fischer, Stahel, *B.* 24, 535, 2144). Wird beim Erwärmen mit $Ba(OH)_2$ teilweise in l-Sorbose verwandelt (Blanksma, van Ekenstein, *R.* 27, 3). Das Reduktionsvermögen gegenüber Fehlingscher Lösung beträgt 71,5°/₀ von dem des Invertzuckers (Blanksma, van Ekenstein, *C.* 1908 II, 158). — Gärt nicht mit Hefe (E. Fischer, Stahel, *B.* 24, 533; E. Fischer, Thierfelder, *B.* 27, 2034).

γ) ***dl-Gulose*** (Formel I + Formel II). *B.* Entsteht durch Reduktion einer inaktiven 10°/₀igen wäßr. Lösung der d- und l-Gulonsäure-Lactone mit Natriumamalgam (E. Fischer, Curtiss, *B.* 25, 1029). — Farbloser Sirup.

```
                                                      H  OH OH OH
c) d-Talose, rechtsdrehende Talose C6H12O6 = HO·CH2·C——C——C——C·CHO.  B.
                                                      OH H  H  H
```

Durch Reduktion des d-Talonsäurelactons mit Natriumamalgam (E. Fischer, *B.* 24, 3625). Neben Galtose beim Erhitzen der Galaktose (20°/₀ige Lösung) mit Bleihydroxyd (10°/₀ vom Gewicht des Zuckers) (Lobry de Bruyn, v. Ekenstein, *R.* 16, 270). — Nur als Sirup erhalten. $[\alpha]_D$: +13,95° (Bl., v. E., *C.* 1908 II, 1584). — Wird durch verdünnte Alkalien teilweise in d-Galaktose verwandelt (Lobry de Bruyn, van Ekenstein, *R.* 16, 273). Das Reduktionsvermögen beträgt 71,4°/₀ von dem des Invertzuckers (Blanksma, van Ekenstein, *C.* 1908 II, 1584). Gärt nicht mit Hefe (E. Fischer, Thierfelder, *B.* 27, 2034). Zum Nachweis und Trennung von anderen Zuckern kann das ziemlich schwer lösliche

Naphthylhydrazon oder Nitrophenylhydrazon dienen (LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* 16, 270).

Möglicherweise identisch mit d-Talose ist die Cocaose, Syst. No. 146.

d) ***Mannosen*** $C_6H_{12}O_6$ =

$$\text{I. } HO\cdot CH_2\cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CHO \quad \text{und} \quad \text{II. } HO\cdot CH_2\cdot \overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CHO.$$

a) ***d-Mannose, Seminose, Carubinose*** (Konfiguration entsprechend Formel I).

V. Frei in den Stengeln von Amorphophallus Konjak (TSUKAMOTO, *C.* 1897 I, 933); in den Orangenschalen (FLATAU, LABBÉ, *Bl.* [3] 19, 408); in Früchten der Anacardiacee Corynocarpus laevigata (EASTERFIELD, ASTON, *C.* 1903 II, 379). Glykosidartig gebunden in Strophanthin (neben Rhamnose) (FEIST, *B.* 33, 2091). Findet sich sehr häufig in Form von komplexen Kohlenhydraten — Mannanen (Syst. No. 4773) —, welche bei der Hydrolyse entweder nur d-Mannose oder daneben andere Monosaccharide liefern. Reich an Mannanen sind manche Hemicellulosen (besonders Reservecellulosen) und das „Horneiweiß" vieler Samen (vgl.: CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, 2. Aufl., Bd. I [Jena 1913], S. 420—421, 655—657; E. SCHULZE, GODET, *H.* 61, 307—324) Mannane finden sich z. B. im Samen von Phoenix canariensis Hort. (BOURQUELOT, HÉRISSEY, *C. r.* 133, 302), im Steinnußsamen (REISS, *B.* 22, 610; E. FISCHER, HIRSCHBERGER, *B.* 22, 3218; IVANOW, *C.* 1908 II, 1873), in Samen des Johannisbrotbaumes (EFFRONT, *C. r.* 125, 309; VAN EKENSTEIN, *C. r.* 125, 719; BOURQUELOT, HÉRISSEY, *C. r.* 129, 228, 391, 614; HÉRISSEY, *C. r.* 133, 50) und des amerikanischen Bohnenbaums (GORET, *C. r.* 131, 60), in Samen der Luzerne, des Foenum graecum (BOURQUELOT, HÉRISSEY, *C. r.* 130, 731), in Samen von Trifolium repens (HÉRISSEY, *C. r.* 130, 1719) und der Ignatiusbohne (BOURQUELOT, LAURENT, *C. r.* 131, 276), in dem aus Orchideenknollen erhaltenen Salepschleim (HILGER, *B.* 36, 3199), in dem aus Hefenzellwand gewonnenen Hefegummi (HESSENLAND, *B.* 27, 926), in Kaffeebohnen (E. SCHULZE, *H.* 16, 423; *H.* 19, 53), in Cocosnußkuchen (E. SCHULZE, *H.* 16, 426) und Sesamkuchen (E. SCHULZE, *H.* 16, 427).

Ausführliche Angaben über das Vorkommen d-Mannose enthaltender Stoffe findet man in: E. O. v. LIPPMANN, Die Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl. [Braunschweig 1904], S. 50, 640—650 und 694. Aus späterer Zeit (1904 bis Ende 1909) nachzutragen sind folgende Angaben:

Mannose liefernde Stoffe finden sich in einigen Flechten und dem Pilze Bulgaria inquinans (ULANDER, TOLLENS, *B.* 39, 404; *C.* 1906 I, 1030; TOLLENS, *B.* 39, 2190); im Samen des Mäusedorns (Ruscus aculeatus) (CASTORO, *H.* 49, 99); in Lignocellulose (FROMMHERZ, *H.* 50, 237); in Fichtenholzgummi (KLASON, FAGERLIND, *C.* 1908 II, 1303). Über Vorkommen Mannose liefernder Stoffe in schleimartigen, im Weine suspendierten Substanzen s. G. PARIS, *C.* 1909 II, 1268.

B. Durch Hydrolyse der natürlich vorkommenden Mannane (s. o. bei Vorkommen) mit Hilfe von verdünnten Säuren oder gewissen pflanzlichen Enzymen und Mikroorganismen. — Aus d-Mannit durch Oxydation mit Platinmohr (v. GORUP-BESANEZ, *A.* 118, 273; DAFERT, *B.* 17, 228; E. FISCHER, *B.* 20, 834; E. F., HIRSCHBERGER, *B.* 21, 1805), mit Ozon (HARRIES, LANGHELD, *H.* 51, 382), mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferroverbindungen (FENTON, JACKSON, *Soc.* 75, 9; vgl. DE STOECKLIN, VULQUIN, *C. r.* 148, 1405), mit Chinon bei gleichzeitiger Belichtung (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] 10 I, 95; *B.* 34, 1534), mit verdünnter Salpetersäure (E. FISCHER, HIRSCHBERGER, *B.* 21, 1806; 22, 366), mit verdünnter wäßr. Permanganat-Lösung (DAFERT, *B.* 17, 228; 19, 912; *J.* 1884, 939; vgl. E. FISCHER, HIRSCHBERGER, *B.* 21, 1805). — Aus d-Mannit bei der Einw. von Bacillus mesentericus vulgatus und von Thyrotrix tenuis (PÉRÉ, *C.* 1896 II, 711). — Durch 1-stündige Reduktion von d-Mannonsäure mit Natriumamalgam in möglichst neutraler Lösung (E. FISCHER, *B.* 22, 2204). Aus d-Glykose oder d-Fructose durch Einw. von verdünnten Alkalien, NH_3, $Ca(OH)_2$, MgO, Na_2CO_3 oder K_2CO_3 (LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* 14, 203). d-Mannose entsteht auch beim Behandeln von d-Glykose mit Bleihydroxyd (L. DE B., v. E., *R.* 15, 92).

Darst. Man erhitzt 200 g Drehspäne aus Steinnuß mit 400 g 6%iger Salzsäure 8 Stunden im Wasserbade, koliert heiß, entfärbt die Lösung durch Tierkohle, neutralisiert sie mit Natronlauge und versetzt mit einer Lösung von 50 g Phenylhydrazin in 100 ccm 25%iger Essigsäure; das auskrystallisierte Phenylhydrazon wird aus siedendem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Zur Zerlegung des Mannose-Phenylhydrazons verrührt man je 25 g desselben mit einer Suspension von 12 g Benzaldehyd in 600 ccm Wasser. Nach ca.

30 Minuten filtriert man durch ein Faltenfilter, extrahiert das Filtrat zur Entfernung überschüssigen Benzaldehyds mit Äther, entfärbt die wäßr. Lösung durch Behandlung mit Tierkohle in der Wärme und verdampft das Filtrat unter stark vermindertem Druck zum Sirup. Dieser kann manchmal durch Impfen mit einem Mannosekrystall zur Krystallisation gebracht werden (E. Fischer, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 8. Aufl. [Braunschweig 1908], S. 79; vgl. E. Fischer, Hirschberger, *B.* **22**, 3218; van Ekenstein, *R.* **15**, 221). Man mischt 100 g pulverisierte Samen von Phoenix canariensis Hort. mit 150 g 70%iger Schwefelsäure, läßt die Mischung 12—15 Stunden stehen, verdünnt sie mit Wasser, erhitzt $1^1/_2$ Stunden im Autoklaven auf 110°, filtriert nach dem Erkalten und scheidet die Mannose aus dem Filtrat als Hydrazon ab (Bourquelot, Hérissey, *C. r.* **133**, 303). Man stellt d-Mannose auch dar durch Digestion der fein gemahlenen Samen des Johannisbrotbaums oder des amerikanischen Bohnenbaums mit einer wäßr. Natriumfluoridlösung bei 33—35° (Hydrolyse der Kohlenhydrate des Sameneiweißes durch die Seminase) und isoliert sie in Form ihres Phenylhydrazons (Hérissey, *C. r.* **133**, 50). — Krystallisierte d-Mannose erhält man durch Auflösen des Sirups in Methylalkohol und Äther (1:1); nach einigen Wochen entstehen kleine Mannose-Krystalle (van Ekenstein, *R.* **15**, 221).

Rhombische (Mohr, *R.* **15**, 222) Prismen (aus Alkohol von 90%). Schmeckt süß (Neuberg, Mayer, *H.* **37**, 547). F: 132° (van Ekenstein, *R.* **15**, 222). Äußerst löslich in Wasser, recht schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in Äther (E. Fischer, Hirschberger, *B.* **22**, 367). 100 Tle. Wasser lösen bei 17° 248 Tle. (van Ekenstein, *R.* **15**, 222). 100 ccm der gesättigten Lösung in absolutem Alkohol enthalten bei 17,5° 0,4 g, 100 ccm der gesättigten Lösung in Alkohol von 90% bei 17,5° 4,2 g (van Ekenstein, *R.* **15**, 222). — Die frisch bereitete wäßr. Lösung zeigt anfangs Linksdrehung; 3 Minuten nach der Auflösung ist $[\alpha]_D$: —13,6° (c = 2), nach 6 Stunden erreicht die Drehung den Endwert $[\alpha]_D$: +14,25° (van Ekenstein, *R.* **15**, 222; vgl. dazu Hudson, *Am. Soc.* **31**, 75). Erhitzt man sirupöse d-Mannose einige Stunden auf 105—110°, übergießt mit Methylalkohol, kühlt schnell ab und fügt etwas Äther hinzu, so erhält man ein krystallinisches Pulver, dessen wäßr. Lösung sofort die Drehung $[\alpha]_D$: +14,2° zeigt (van Ekenstein, Blanksma, *C.* **1907 II**, 975).

d-Mannose liefert bei Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von etwas Ferrosulfat d-Glykoson (S. 932) (Morrell, Crofts, *Soc.* **81**, 668). Bei Oxydation mit Kupferhydroxyd und Ätznatron entstehen dieselben Produkte wie aus d-Glykose (s. S. 883); doch erfolgt die Oxydation erst bei höherer Temperatur (Nef, *A.* **357**, 218, 282). Brom oxydiert zu d-Mannonsäure $C_6H_{12}O_7$ (E. Fischer, Hirschberger, *B.* **22**, 3218). Bei Oxydation mit Salpetersäure entsteht d-Mannozuckersäure (E. Fischer, *B.* **24**, 541). Mit Natriumamalgam entsteht d-Mannit (E. Fischer, Hirschberger, *B.* **21**, 1808). Beim Erhitzen mit Wasser auf 140° entsteht Furfurol (neben Huminsubstanzen) (E. Fischer, Hirschberger, *B.* **22**, 369). Beim Erhitzen mit nicht zu verdünnter Salzsäure entsteht Lävulinsäure (7,5%ige Salzsäure verändert d-Mannose nur zum Teile) (E. Fischer, Hirschberger, *B.* **22**, 370). Durch verdünnte Alkalien (KOH, NaOH, NH_3, $Ca(OH)_2$, MgO, Na_2CO_3, K_2CO_3) erleidet d-Mannose Isomerisation, wobei d-Glykose, d-Fructose, Glutose und wahrscheinlich Pseudofructose (eine noch nicht in reinem Zustand erhaltene Ketose) entstehen (Lobry de Bruyn, van Ekenstein, *R.* **14**, 203; *R.* **16**, 275, 278; vgl. auch Nef, *A.* **357**, 218; 294). Mannose färbt sich beim Erwärmen mit Alkalien erst gelb, dann braun (E. Fischer, Hirschberger, *B.* **21**, 1807). Beim Kochen mit Natronlauge entstehen Ameisensäure, Milchsäure und anscheinend Brenzcatechin (Araki, *H.* **19**, 460). Nach längerem Stehen mit einer Lösung von NH_3 in Methylalkohol entsteht Dimannoseimin $C_{12}H_{23}O_{10}N$ (S. 908) (Lobry de Bruyn, van Leent, *R.* **15**, 81; vgl. E. Fischer, Leuchs, *B.* **35**, 3790). Bei der Einw. von Ammoniak in Gegenwart von Zinkhydroxyd, Cadmiumhydroxyd oder Alkalihydroxyd entsteht α-Methylimidazol (Windaus, *B.* **40**, 800; Knoop, Windaus, D. R. P. 183588; *C.* **1907 I**, 1648). Mannose gibt mit Bleiacetat in neutraler wäßr. Lösung (in verdünnter Lösung erst bei längerem Stehen) einen Niederschlag der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$+PbO+H_2O (Reiss, *B.* **22**, 611; E. F., H., *B.* **22**, 1155; Stober, *C.* **1902 II**, 1155).

Liefert mit Dimethylsulfat und Kali α-Methylmannosid (van Ekenstein, Blanksma, *C.* **1907 II**, 975). Beim Schmelzen mit Polyoxymethylen und Behandeln der Schmelze mit Schwefel- oder Phosphorsäure bildet sich Methylenmannosid $C_7H_{12}O_6$ (Syst. No. 2956) (Lobry de Bruyn, van Ekenstein, *R.* **22**, 164). Reagiert mit Chloral in Gegenwart von Salzsäure unter Bildung von Mannochloralose (Syst. No. 2735) (Hanriot, *A. ch.* [8] **18**, 483). Mit HCN entsteht das Nitril der d-Mannosecarbonsäure $C_7H_{14}O_8$ (E. Fischer, Hirschberger, *B.* **22**, 372). Mannose reagiert mit Harnstoff unter Bildung des Ureids HO·CH_2·$[CH(OH)]_4$·CH:N·CO·N:CH·$[CH(OH)]_4$·CH_2·OH (Syst. No. 205) (Schoorl, *R.* **22**, 69). Sie bildet mit Guanidin eine additionelle Verbindung $3C_6H_{12}O_6+2CH_5N_3$ (Syst. No. 207) (Morrell, Bellars, *Soc.* **91**, 1012). Mit Phenylhydrazin entsteht ein schwer lösliches Hydrazon (charakteristisch) (E. Fischer, *B.* **20**, 832; *B.* **22**, 1156); mit überschüssigem Phenylhydrazin das Phenylglykosazon (E. Fischer, *B.* **20**, 831). Mit p-Nitrophenylhydrazin liefert Mannose zwei stereoisomere p-Nitrophenylhydrazone, von denen das eine sich in methylalkoholischer,

das andere in essigsaurer Lösung bildet (VAN EK., BL., *R.* **22**, 437). — Wird von allen d-Glykose angreifenden Hefen vergoren, und zwar je nach Rasse und Zustand der Hefe schneller oder langsamer als d-Glykose (E. FISCHER, THIERFELDER, *B.* **27**, 2034; SLATOR, *Soc.* **93**, 227). Verhält sich gegenüber Hefepreßsaft wie d-Glykose (HARDEN, YOUNG, *C.* **1909** II, 2027). Durch Bacterium coli commune wird je nach den Ernährungsbedingungen usw. d-, l- oder dl-Milchsäure erzeugt (PÉRÉ, *C. r.* **1898** I, 518). Durch das Yoghourtferment wird d-Mannose in dl-Milchsäure, geringe Mengen von Bernstein-, Ameisen- und Essigsäure übergeführt (BERTRAND, DUCHACEK, *C. r.* **148**, 1339; *Bio. Z.* **20**, 112). — d-Mannose geht im Tierkörper partiell in d-Glykose über (NEUBERG, P. MAYER, *H.* **37**, 530).

Nachweis. Mannose zeigt die gleichen Farbenreaktionen wie Glykose (s. S. 889). Nachweis neben anderen Zuckerarten mit Hilfe des in Wasser schwer löslichen Phenylhydrazons: man setzt zu der neutralen nicht zu konz. Lösung etwas von einer Lösung von 5 Tropfen Phenylhydrazin und 3 Tropfen Essigsäure in ca. 1—2 ccm Wasser und läßt in gelinder Wärme stehen; innerhalb einiger Stunden entsteht ein Niederschlag von Mannosephenylhydrazon (TOLLENS in ABDERHALDENS Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II [Berlin und Wien 1910], S. 108; VOTOČEK, VONDRÁČEK, *B.* **37**, 3855). Nachweis neben anderen Zuckerarten mit Hilfe des p-Brombenzoylhydrazons: KENDALL, SHERMAN, *Am. Soc.* **30**, 1453. Prüfung von Vegetabilien auf d-Mannose: STORER, *C.* **1902** II, 1155.

Quantitative Bestimmung als Phenylhydrazon: BOURQUELOT, HÉRISSEY, *C. r.* **129**, 339. Über Bestimmung mittels FEHLINGscher Lösung vgl.: BARENDRECHT, *Ph. Ch.* **49**, 481; BERTRAND, *Bl.* [3] **35**, 1294; HERZOG, HÖRTH, *H.* **60**, 152.

Verbindung von d-Mannose mit Bleioxyd $C_6H_{12}O_6+PbO+H_2O$. *B.* Aus nicht zu verdünnter Mannoselösung durch Fällung mit Bleiessig (REISS, *B.* **22**, 611; E. FISCHER, HIRSCHBERGER, *B.* **22**, 1155). Amorpher Niederschlag.

d-Mannosepentanitrat $C_6H_7O_{16}N_5 = C_6H_7O_6(NO_2)_5$. *B.* Beim Eintragen von Mannose in konz. Salpetersäure und Eintröpfeln von konz. Schwefelsäure (WILL, LENZE, *B.* **31**, 76). — Durchsichtige Nadeln aus Alkohol. F: 81—82°. Zersetzt sich bei 124°; bei 50° sehr wenig haltbar. $[\alpha]_D^{20}$: 93,3° in 5%iger alkoholischer Lösung.

Tetramethyl-d-mannose $C_{10}H_{20}O_6 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CHO$. *B.* Aus Tetramethyl-α-methylmannosid (s. u.) durch Hydrolyse mit verd. Chlorwasserstoffsäure bei 100° (IRVINE, MOODIE, *Soc.* **87**, 1465). — Sirup. Kp_{19}: 187—189°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln. Reduziert FEHLINGsche Lösung beim Erwärmen. Zeigt nach dem Erhitzen Mutarotation (I., M., *Soc.* **87**, 1465). Anomales optisches Drehungsvermögen in C_2H_5I: IRVINE, MOODIE, *Soc.* **89**, 1585. — Gibt mit CH_3I und Ag_2O auf dem Wasserbade ein Gemisch von Tetramethyl-α-methylmannosid und (nicht isoliertem) Tetramethyl-β-methylmannosid (I., M., *Soc.* **87**, 1467); mit Methylalkohol und Salzsäure entsteht nur Tetramethyl-α-methyl-d-mannosid (I., M., *Soc.* **87**, 1466). Gibt ein flüssiges Phenylhydrazon (I., M., *Soc.* **87**, 1466).

α-Methyl-d-mannosid $C_7H_{14}O_6 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot \underline{CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH}\cdot O\cdot CH_3$ (Ringschluß: —O— zwischen den beiden unterstrichenen CH).

B. Durch Schütteln von d-Mannose mit Dimethylsulfat und Kali (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *C.* **1907** II, 975). Man löst unter Umschütteln 50 g sirupförmige d-Mannose in 500 g trocknem, acetonfreiem, 0,25% Salzsäure enthaltendem Methylalkohol und erhitzt die klare Lösung 40—50 Stunden lang auf 90—100° (E. FISCHER, BEENSCH, *B.* **29**, 2928). α-Methyl-dl-mannosid (S. 909) läßt sich durch fraktionierte Krystallisation (im Vakuum) aus wäßr. Lösung bei Temperaturen zwischen 8° und 2° in l- und d-Methylmannosid zerlegen (F., B.). — Nadeln (aus Alkohol von 96%). Rhombische Prismen (JOBISSEN, *R.* **15**, 223; TIETZE, *C.* **1898** II, 1081). F: 193—194° (korr.) (F., B.), 190—191° (T.). D_4^{17}: 1,473. Es enthalten bei 17° je 100 ccm der gesättigten Lösung in Wasser 24,6 g, in absolutem Alkohol 1,5 g, in Alkohol von 90% 3,2 g (VAN EKENSTEIN, *R.* **15**, 223). 100 g Wasser lösen bei 15° 30,7 g (F., B.). Für eine 1%ige Lösung in Wasser ist $[\alpha]_D$: 82,5°, für eine äthylalkoholische 1%ige Lösung ist $[\alpha]_D$: +87,3° (VAN EKENSTEIN, *R.* **15**, 223). Molekulare Verbrennungswärme: 842,6 Cal. (bei konstantem Volum), 842,9 Cal. (bei konstantem Druck) (E. FISCHER, v. LOEBEN, *C.* **1901** I, 895).

Tetramethyl-α-methyl-d-mannosid $C_{11}H_{22}O_6 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot \underline{CH\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH}\cdot O\cdot CH_3$ (Ringschluß: —O— zwischen den beiden unterstrichenen CH). *B.* Aus α-Methyl-d-mannosid durch Methylierung mit Methylalkohol, Methyljodid und Silberoxyd (IRVINE, MOODIE, *Soc.* **87**, 1464). Aus Tetramethylmannose beim Erhitzen mit Methylalkohol in Gegenwart von HCl auf 100° (I., M., *Soc.* **87**, 1466). — Kp_{15}: 148—150°. Erstarrt zu Prismen,

die aus Methylalkohol schwierig umkrystallisierbar sind. F: 37—38°. Sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{20}$: +42,9° (c = 9,9963 in Wasser); $[\alpha]_D^{20}$: +75,5° (c = 7,9520 in Alkohol) (I., M., *Soc.* 87, 1465). Anomales optisches Drehungsvermögen in CCl_4+HCl: IRVINE, MOODIE, *Soc.* 89, 1585. — Reduziert FEHLINGsche Lösung nicht. Wird leicht durch HCl, aber nicht durch Emulsin hydrolysiert (I., M., *Soc.* 87, 1465).

Monobenzal-α-methyl-d-mannosid $C_{14}H_{18}O_6$ s. Syst. No. 2958.

Dibenzal-α-methyl-d-mannosid $C_{21}H_{22}O_6$ s. Syst. No. 3030.

α-Methyl-d-mannosid-tetranitrat $C_7H_{10}O_{14}N_4$ = $O_2N\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot \underline{CH\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot CH}\cdot O\cdot CH_3$ (CH…CH durch O verbunden). *B.* Bei der Nitrierung von α-Methyl-d-mannosid (WILL, LENZE, *B.* 31, 80). — Asbestartige Nadeln (aus Alkohol). F: 36°; bei 50° leidlich beständig. $[\alpha]_D^{20}$: 77° (in 2,5%iger alkoholischer Lösung).

Methylen-d-mannosid $C_7H_{12}O_6$ s. Syst. No. 2956.

Dimannosimin $C_{12}H_{23}O_{10}N$ = $[HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot \underline{CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH}—]_2NH$ (CH…CH durch O verbunden). *B.* Bei mehrwöchigem Stehen von d-Mannose mit einer Lösung von NH_3 in Methylalkohol (LOBRY DE BRUYN, VAN LEENT, *R.* 15, 81). — Krystallpulver. F: 158° (Zersetzung). — Wird durch verdünnte Säure wieder in d-Mannose und Ammoniak gespalten.

d-Mannosoxim $C_6H_{13}O_6N$ = $HO\cdot CH_2\cdot [CH(OH)]_4\cdot C:N\cdot OH$. *B.* Man versetzt eine ziemlich konzentrierte wäßr. Lösung von d-Mannose mit salzsaurem Hydroxylamin und der berechneten Menge Natronlauge (E. FISCHER, *B.* 22, 1155). Beim Stehen von d-Mannose mit einer wäßr. Hydroxylaminlösung (JACOBI, *B.* 24, 698). — Krystalle. Schmilzt unter Bräunung bei 176—184° (REISS, *B.* 22, 611; E. FISCHER, HIRSCHBERGER, *B.* 22, 1155). Sehr leicht löslich in heißem Wasser (E. F., H.), ziemlich schwer in kaltem Wasser (JACOBI, *B.* 24, 698). Fast unlöslich in absolutem Alkohol (E. F., H.). Für eine 4,8%ige wäßr. Lösung ist $[\alpha]_D$ = +3,1° (JACOBI, *B.* 24, 699). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam 6-Amino-hexan-pentol-(1.2.3.4.5) $HO\cdot CH_2\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot NH_2$ (ROUX, *C. r.* 138, 504; *Bl.* [3] 31, 601).

d-Mannosediäthylmercaptal $C_{10}H_{22}O_5S_2$ = $HO\cdot CH_2\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH(S\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von d-Mannose in rauchender Salzsäure mit Äthylmercaptan (E. FISCHER, *B.* 27, 678). — Feine Nadeln. F: 132—134°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

d-Mannoseäthylenmercaptal $C_8H_{16}O_5S_2$ = $HO\cdot CH_2\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH<\begin{matrix}S—CH_2\\ |\\ S—CH_2\end{matrix}$ s. Syst. No. 2735.

β) ***l-Mannose*** (Konfiguration entsprechend Formel II S. 905). *B.* Man trägt allmählich 15 Tle. Natriumamalgam (mit 2,5% Natrium) in eine im Kältegemisch bis zur beginnenden Eisbildung abgekühlte Lösung von 1 Tl. l-Arabinosecarbonsäurelacton in 10 Tln. Wasser unter fortwährendem Schütteln ein, indem gleichzeitig durch allmählichen Zusatz von 1,3 Tln. 20%ig. Schwefelsäure die Lösung schwach sauer gehalten wird; man neutralisiert die filtrierte alkalische Lösung durch Schwefelsäure, verdampft bis zur beginnenden Krystallisation des Glaubersalzes und fällt dieses dann durch Eingießen in das 20fache Vol. kochenden Alkohols aus (E. FISCHER, *B.* 23, 373). — Sirup. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Methylalkohol, recht schwer in absolutem Alkohol. — Wird von Natriumamalgam langsam in l-Mannit umgewandelt. Das charakteristische in kaltem Wasser schwer lösliche Phenylhydrazon schmilzt bei 195° (E. F.). — Gärt nicht mit Hefe (E. FISCHER, THIERFELDER, *B.* 27, 2034). Geht im Tierkörper partiell in l-Glykose über (NEUBERG, P. MAYER, *H.* 37, 530).

α-Methyl-l-mannosid $C_7H_{14}O_6$ = $HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot \underline{CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH}\cdot O\cdot CH_3$ (CH…CH durch O verbunden). *B.* Analog dem α-Methyl-d-mannosid (S. 907) (E. FISCHER, BEENSCH, *B.* 29, 2929). — Rhombische Krystalle mit schwacher Doppelbrechung (TIETZE, *C.* 1898 II, 1081). — F: 190—191°. Verhält sich ganz wie das d-Derivat und dreht genau soviel nach links, wie jenes nach rechts (E. F., B.). — Mit Blausäure entsteht das Nitril der l-Mannoheptonsäure (SMITH, *A.* 272, 183).

γ) ***dl-Mannose*** (Formel I + Formel II S. 905). *B.* Bei der Reduktion von dl-Mannonsäurelacton mit Natriumamalgam, wie bei l-Mannose (s. S. 908) (E. FISCHER, *B.* **23**, 381). Bei der Oxydation von dl-Mannit durch verdünnte Salpetersäure (E. F., *B.* **23**, 390). Durch Spaltung gleicher Teile von d- und l-Mannosephenylhydrazon mittels Formaldehyds (NEUBERG, P. MAYER, *H.* **37**, 545). — Krystalle. F: 132—133° (korr.). 100 Tle. 90%₀igen Alkohols lösen 4,421 Tle. dl-Mannose. Ist keine Racemform. Schmeckt, wenn frei von Zersetzungsprodukten, rein süß (N., M.). — Liefert ein schwer lösliches Phenylhydrazon (E. FISCHER, *B.* **23**, 381). Verbindet sich mit 2 Mol. Phenylhydrazin zu α-Phenylacrosazon $C_{18}H_{22}O_4N_4$. Gerät mit Hefe leicht in Gärung, wobei l-Mannose unvergoren zurückbleibt (E. F.). Geht im Tierkörper partiell in dl-Glykose über; im Harn treten neben dl-Mannose und dl-Glykose auch etwas l-Mannose und l-Glykose auf, weil die d-Formen im Tierkörper stärker zerstört werden (NEUBERG, P. MAYER, *H.* **37**, 530).

α-Methyl-dl-mannosid $C_7H_{14}O_6$ = $HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH\cdot O\cdot CH_3$ (CH und CH über O verbunden). *B.* Beim Umkrystallisieren eines Gemisches aus l- und d-Methylmannosid aus Wasser bei oberhalb 15° liegenden Temperaturen scheidet sich dl-Methylmannosid als racemische Verbindung aus (E. FISCHER, BEENSCH, *B.* **29**, 2930). — Sehr dünne Blättchen ohne krystallographische Begrenzung, sicher aber von den aktiven Körpern krystallographisch verschieden, wie auch die starke Doppelbrechung beweist. F: 165—166° (TIETZE, *C.* **1898 II**, 1081), 166,5—167,5° (korr.) (E. F., B.). D⁷: 1,443 (E. F., B.).

e) ***Idosen*** $C_6H_{12}O_6$ =

$$\text{I. } HO\cdot CH_2\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CHO \quad\text{und}\quad \text{II. } HO\cdot CH_2\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CHO.$$

α) ***d-Idose, linksdrehende Idose*** (Konfiguration entsprechend Formel I, s. o.). *B.* Aus d-Idonsäurelacton durch Reduktion mit Natriumamalgam (E. FISCHER, FAY, *B.* **28**, 1982). — Wird von Natriumamalgam zu d-Idit reduziert. Gibt ein Osazon, das mit dem d-Gulosazon identisch ist. — Gärt nicht mit Hefe.

β) ***l-Idose, rechtsdrehende Idose*** (Konfiguration entsprechend Formel II, s. o.). *B.* Aus l-Idonsäurelacton durch Reduktion mit Natriumamalgam (E. FISCHER, FAY, *B.* **28**, 1978; BLANKSMA, VAN EKENSTEIN, *C.* **1908 II**, 1584; VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *R.* **27**, 3). — Sirup. $[\alpha]_D$: +7,5° (B., v. E.). Das Reduktionsvermögen beträgt 43% von dem des Invertzuckers (B., v. E.). — Wird von $Ba(OH)_2$ in der Wärme teilweise in l-Sorbose verwandelt (v. E., B., *R.* **27**, 3). Wird durch Natriumamalgam zu l-Idit reduziert (E. F., F., *B.* **28**, 1978). Das Phenylosazon ist identisch mit l-Gulosazon (E. F., F.). — Gärt nicht mit Hefe (E. F., F., *B.* **28**, 1978).

f) ***Galaktosen*** $C_6H_{12}O_6$ =

$$\text{I. } HO\cdot CH_2\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CHO \quad\text{und}\quad \text{II. } HO\cdot CH_2\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CHO.$$

α) ***d-Galaktose, rechtsdrehende Galaktose*** (Konfiguration entsprechend Formel I).

Vorkommen, Bildung, Darstellung.

Vorkommen. d-Galaktose findet sich im Pflanzen- und Tierreich sehr oft als Komponente von Polysacchariden, komplexen (nicht zuckerähnlichen) Kohlenhydraten („Galaktanen") und Glykosiden. Sie ist ein Bestandteil folgender wasserlöslicher Polysaccharide: des Milchzuckers (Syst. No. 4752) (FUDAKOWSKI, *B.* **8**, 599; **9**, 42; **11**, 1069; vgl. ERDMANN, *J.* **1855**, 673; DUBRUNFAUT, *J.* **1856**, 644; PASTEUR, *J.* **1856**, 645; KENT, TOLLENS, *A.* **227**, 224), der Manninotriose (Syst. No. 4761) (TANRET, *Bl.* [3] **27**, 957; VINTILESCO, *C.* **1909 II**, 1549), der Rhamninose (Syst. No. 4760) (C. u. G. TANRET, *Bl.* [3] **21**, 1066), der Raffinose (Syst. No. 4761) (HÄDICKE, TOLLENS, *A.* **238**, 309; NEUBERG, *C.* **1907 I**, 1320, 1403), der Stachyose (Syst. No. 4763) (v. PLANTA, E. SCHULZE, *B.* **23**, 1697; **24**, 2705), der Lupeose (β-Galaktans) (Syst. No. 4773) (STEIGER, *B.* **19**, 829; E. SCHULZE, *B.* **25**, 2213) us

Lactosins (Syst. No. 4761) (A. MEYER, *B.* 17, 690); über Vorkommen in wasserlöslichen Polysacchariden vgl. auch E. SCHULZE, GODET, *H.* 61, 290. Als Komponente reiner oder gemischter Galaktane findet sich d-Galaktose: im Samennährgewebe und in den Samenschalen vieler Pflanzen (vgl.: CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, 2. Aufl., Bd. I [Jena 1913], S. 420 bis 421, 655—657; E. SCHULZE, GODET, *H.* 61, 307—324, 329—332), z. B. im Samen von Strychnos Ignatii Bergius (Ignatiusbohne) und Strychnos nux vomica (Brechnuß) (BOURQUELOT, LAURENT, *C. r.* 130, 1412; *C. r.* 131, 276), von Luzernen und Foenum graecum (MÜNTZ, *C. r.* 94, 453; BOURQUELOT, HÉRISSEY, *C. r.* 130, 731); in verschiedenen Gummisorten, z. B. in manchen Sorten des Gummi arabicum (CLAESSON, *B.* 14, 1271; KILIANI, *B.* 15, 37), im Gummi von Feronia elephantum Cow. (LEMCLAND, *C.* 1905 I, 1105), im Agar-Agar (R. BAUER, *J. pr.* [2] 30, 375). Ferner ist d-Galaktose in manchen pflanzlichen Glykosiden enthalten, so in Digitogenin (KILIANI, *B.* 23, 1556) und Solanin (WITTMANN, *M.* 26, 461; VOTOČEK, VONDRÁČEK, *B.* 36, 4373; *C.* 1906 I, 676). Auch in tierischen Stoffen finden sich d-Galaktose liefernde komplexe Stoffe, so im Gehirn (THUDICHUM, *J. pr.* [2] 25, 22; THIERFELDER, *H.* 14, 211; 43, 23; 44, 368; BROWN, MORRIS, *Soc.* 57, 57; SCHULZ, DITTHORN, *H.* 32, 425), in der schleimartigen Umhüllung von Froscheiern (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *C.* 1907 II, 1001). Über Vorkommen von freier Galaktose im Harn magendarmkranker Säuglinge s. LANGSTEIN, STEINITZ, *B. Ph. P.* 7, 585.

Ausführlichere Angaben über das Vorkommen der d-Galaktose enthaltenden Stoffe findet man in E. O. v. LIPPMANN, Die Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl. [Braunschweig 1904], S. 49—50, 645—646, 686—698 und 1902. Aus späterer Zeit (1904 bis Ende 1909) nachzutragen sind folgende Angaben: Im Seetang (Fucus) (MÜTHER, TOLLENS, *B.* 37, 299); im Carragheenmoose (MÜTHER, TOLLENS, *B.* 37, 304); in einigen Flechten und in dem Pilze Bulgaria inguinans (ULANDER, TOLLENS, *B.* 39, 404; *C.* 1906 I, 1030; TOLLENS, *B.* 39, 2190); im Samen von Cicer arietinum (CASTORO, *C.* 1909 II, 917); in Kakaobohnen, -schalen und -früchten, sowie im Javatee (MAURENBRECHER, TOLLENS, *B.* 39, 3576; *C.* 1907 I, 53); im Aprikosenbaumgummi (LEMCLAND, *C.* 1905 I, 1716); im Mandelgummi (HUCRRE, *C.* 1908 II, 425); in der Lignocellulose (FROMHERZ, *H.* 50, 238).

Bildung. Durch Hydrolyse der in der Natur vorkommenden d-Galaktose enthaltenden Stoffe (s. bei Vorkommen) mittels verdünnter Säuren oder mittels gewisser Enzyme und Mikroorganismen. — Durch Reduktion des d-Galaktonsäurelactons mit Natriumamalgam (E. FISCHER, *B.* 23, 935). Aus d-Talose, l-Sorbose und d-Tagatose durch Einw. von verdünntem Alkali (LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* 16, 266; 19, 10).

Darst. Man erhitzt 1 Tl. Milchzucker mit 10 Teilen 2⁰/₀iger Schwefelsäure 4 Stunden im kochenden Wasserbade, entfernt die Schwefelsäure durch Neutralisation mit Baryt und dampft die filtrierte Flüssigkeit zum Sirup ein; nach 1—2 Tagen erstarrt der Sirup zu einer krystallinischen Masse, welche durch Anrühren mit 80⁰/₀igem Alkohol und Abpressen gereinigt und aus 70⁰/₀igem Alkohol oder Methylalkohol auskrystallisiert wird (SOXHLET, *J. pr.* [2] 21, 269; OST, *Fr.* 29, 651). Der mit Schwefelsäure erhaltene Sirup kann auch durch Impfen mit α-Galaktose-Krystallen zur Krystallisation gebracht werden (KENT, TOLLENS, *A.* 227, 224; vgl. auch TOLLENS in ABDERHALDENS Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II [Berlin und Wien 1910], S. 75). — 1000 g Milchzucker werden mit verd. Schwefelsäure (60 g H_2SO_4 in 4 Litern Wasser) im Autoklaven 1 Stunde lang auf 106—107° erhitzt; dann beseitigt man die Schwefelsäure mit Calciumcarbonat und Barytwasser, den Baryt mit Kohlensäure, füllt auf 8 Liter auf und läßt die Flüssigkeit ca. 10 Tage lang mit dem (die Galaktose nicht angreifenden) Saccharomyces Ludwigii bei 25° C gären. Hierauf schüttelt man mit Toluol, filtriert, engt das Filtrat im Vakuum zum dünnen Sirup ein und gießt in das doppelte Volum 90⁰/₀igen Alkohol. Einen hierbei etwa entstehenden Niederschlag filtriert man ab, impft das Filtrat mit einem Galaktosekrystall und läßt einen Tag lang stehen; die ausgeschiedenen Krystalle wäscht man mit Methylalkohol. Ausbeute 85⁰/₀ der Theorie (THOMAS, *C. r.* 134, 610; vgl. DIENERT, *C.* 1900 I, 1033). — Auch aus manchen Gummiarten wird d-Galaktose dargestellt. Man kocht 1 Tl. der geeigneten Sorte (welche bei der Oxydation viel Schleimsäure gibt) mit 8 Tln. 2⁰/₀iger Schwefelsäure 18 Stunden, neutralisiert mit Bariumhydroxyd, dampft das Filtrat bis zur Sirupkonsistenz ein, zieht mit 90⁰/₀igem Alkohol aus, entfernt den Alkohol durch Abdampfen und läßt den so gewonnenen Sirup über Schwefelsäure krystallisieren (KILIANI, *B.* 13, 2304; 15, 34). — Über die Darstellung durch Hydrolyse einiger Strychnosarten vgl. BOURQUELOT, LAURENT, *C. r.* 130, 1411.

Modifikationen der d-Galaktose.

Die d-Galaktose existiert in zwei Modifikationen, welche als α-Galaktose und β-Galaktose[1]) bezeichnet werden (vgl. TANRET, *Bl.* [3] 33, 345). Über die Art der Verschiedenheit der beiden Modifikationen vgl. d-Glykose S. 880; vgl. auch HEIKEL, *A.* 338, 71.

---

[1]) In der Literatur vor 1905 wird die β-Galaktose als γ-Galaktose bezeichnet.

α-Galaktose bildet sich immer, wenn d-Galaktose aus wäßr. Lösung oder aus siedend gesättigter alkoholischer Lösung auskrystallisiert (TANRET, *Bl.* [3] **15**, 196). *α*-Galaktose krystallisiert aus Wasser mit 1 Mol. H_2O (s. E. O. v. LIPPMANN, Die Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl. [Braunschweig 1904], S. 701) in Prismen (PASTEUR, *C. r.* **42**, 348; v. LIPPMANN, *B.* **17**, 2239; RITTHAUSEN, *B.* **29**, 899). Aus Alkohol scheidet sich *α*-Galaktose wasserfrei in dünnen sechseckigen Täfelchen oder Prismen aus (SOXHLET, *J. pr.* [2] **21**, 270; OST. *Fr.* **29**, 651). Schmelzpunkt der wasserhaltigen *α*-Galaktose: 118—120° (FUDAKOWSKI, *B.* **11**, 1070); Schmelzpunkt der wasserfreien *α*-Galaktose: 165,5° (korr.) (NEUBERG, WOHLGEMUTH, *H.* **36**, 224), 166,3° (korr.) (BOURQUELOT, HÉRISSEY, *C. r.* **129**, 230), 170—171° (C. u. G. TANRET, *Bl.* [3] **21**, 1066). Löslich in 9,7 Tln. Wasser von 0° (TANRET, *Bl.* [3] **33**, 338). Das spezifische Drehungsvermögen in wäßr. Lösung, unmittelbar nach der Auflösung bestimmt, ist $[\alpha]_D$: +140° (TANRET, *Bl.* [3] **33**, 348 (für eine Lösung, welche 10% wasserfreien Zucker enthält). Die wäßr. Lösung der d-Galaktose zeigt infolge teilweiser Umwandlung der *α*-Galaktose in *β*-Galaktose Mutarotation, das Drehungsvermögen sinkt, bis es bei Erreichung des Gleichgewichtszustands zwischen *α*- und *β*-Galaktose den Endwert $[\alpha]_D^{20}$: +81,4—81,7° (in 10—16%iger Lösung) (KENT, TOLLENS, *A.* **227**, 224; TANRET, *Bl.* [3] **15**, 196), +81,2° (in 10%iger Lösung) (FERNAU, *H.* **60**, 287) erreicht. Beim Auflösen der *α*-Galaktose in heißem Alkohol entsteht *β*-Galaktose (TANRET, *Bl.* [3] **15**, 199).

β-Galaktose[1]). *B.* Man löst in 30 g heißem Wasser 12 g *α*-Galaktose und 0,03 g Na_2HPO_4 (mit wenig verdünnter Schwefelsäure neutralisiert), erhitzt einige Minuten lang auf dem Wasserbade, vermischt nach dem Erkalten mit 240 ccm absolutem Alkohol, worauf die *β*-Galaktose sich krystallinisch ausscheidet (TANRET, *Bl.* [3] **15**, 199). Löslich in 1,2 Tln. Wasser von 17° und in 7 Tln. 60%igem Alkohol (TANRET, *Bl.* [3] **33**, 338). Das spezifische Drehungsvermögen der wäßr. Lösung, unmittelbar nach der Auflösung bestimmt, ist (für eine Lösung, welche 10% wasserfreien Zucker enthält) $[\alpha]_D$: +51° (TANRET, *Bl.* [3] **33**, 348; *Ph. Ch.* **53**, 692). Das Drehungsvermögen steigt jedoch infolge teilweiser Umwandlung der *β*-Galaktose in *α*-Galaktose, bis es bei Erreichung des Gleichgewichtszustandes zwischen *α*- und *β*-Galaktose denselben Endwert erreicht, welcher beim Stehen der Auflösung von *α*-Galaktose erreicht wird (TANRET, *Bl.* [3] **15**, 200). Unter dem Einfluß von Wasser (auch in Spuren) geht *β*-Galaktose mit der Zeit in *α*-Galaktose über (TANRET, *Bl.* [3] **33**, 347).

Die einen Gleichgewichtszustand zwischen *α*- und *β*-Galaktose darstellende Galaktose von konstantem Drehungswert $[\alpha]_D$: +82° wurde früher als besondere Modifikation angesehen. Sie wurde in der Literatur vor 1905 als *β*-Galaktose bezeichnet; TANRET (*Bl.* [3] **33**, 345) führte dafür die Bezeichnung *ε*-Galaktose ein. Der Gleichgewichtszustand vom konstanten Drehungswert $[\alpha]_D$: +82,50° entspricht der Zusammensetzung: 35,4% *α*-Galaktose und 64,6% *β*-Galaktose (TANRET, *Bl.* [3] **33**, 348; vgl. LOWRY, *Soc.* **85**, 1551).

Über die in Pyridinlösung sich bildenden Modifikationen der Galaktose vgl. HEIKEL, *A.* **338**, 101.

Physikalische Eigenschaften der d-Galaktose.

Die in diesem Abschnitt zusammengestellten Eigenschaften sind, sofern sie für den festen Zustand der Galaktose gelten, Eigenschaften der *α*-Galaktose, sofern sie für wäßr. Lösungen der Galaktose gelten, Eigenschaften des Gleichgewichts zwischen *α*- und *β*-Galaktose (s. o.).

d-Galaktose krystallisiert aus wäßr. Lösung mit 1 Mol. H_2O (s. E. O. v. LIPPMANN, Die Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl. [Braunschweig 1904], S. 701) in Prismen (PASTEUR, *C. r.* **42**, 348; v. LIPPMANN, *B.* **17**, 2239; RITTHAUSEN, *B.* **29**, 899); aus Alkohol scheidet sich d-Galaktose wasserfrei in dünnen sechseckigen Täfelchen oder Prismen aus (SOXHLET, *J. pr.* [2] **21**, 270; OST, *Fr.* **29**, 651). Schmelzpunkt der wasserhaltigen d-Galaktose: 118° bis 120° (FUDAKOWSKI, *B.* **11**, 1070); Schmelzpunkt der wasserfreien d-Galaktose: 165,5° (korr.) (NEUBERG, WOHLGEMUTH, *H.* **36**, 224), 166,3° (korr.) (BOURQUELOT, HÉRISSEY, *C. r.* **129**, 230). d-Galaktose schmeckt rein süß, jedoch weit weniger süß als Rohrzucker (E. O. v. LIPPMANN, Die Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl. [Braunschweig 1904], S. 702). In heißem Wasser leicht löslich; die heiß gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten rasch zu einem Brei sechseckiger kleiner Krystalle (SOXHLET, *J. pr.* [2] **21**, 271). Spez. Gew. der wäßr. Lösungen: MEISSL, *J. pr.* [2] **22**, 99. Brechungsvermögen der wäßr. Lösungen: STOLLE, *C.* **1901** I, 1214. 1 Tl. löst sich bei 38,5° in 166,7 Tl. 85%igem Alkohol (NEUBERG, WOHLGEMUTH, *H.* **36**, 224); 100 Tle. einer gesättigten Lösung von Galaktose in Pyridin enthalten bei 26° 5,45 Tle. Galaktose (HOLTY, *C.* **1906** I, 917).

d-Galaktose ist rechtsdrehend. Die wäßr. Lösung zeigt Mutarotation (vgl. dazu oben den Abschnitt: Modifikationen der d-Galaktose). Unmittelbar nach der Auflösung ist $[\alpha]_D$: +140° (für eine Lösung, welche 10% wasserfreie Galaktose enthält) (TANRET, *Bl.* [3] **33**, 348); das Drehungsvermögen sinkt beim Stehen der Lösung bis zum konstanten Endwert

---

[1]) Zur Bezeichnung vgl. Bemerkung auf S. 910.

$[\alpha]_D^{20}$: 81,4—81,7° (KENT, TOLLENS, *A.* **227**, 224; TANRET, *Bl.* [3] **15**, 196). Über die Geschwindigkeit der Drehungsabnahme vgl. OSAKA, *Ph. Ch.* **35**, 668. Für eine wäßr. Lösung, die p Gewichtsprozente (5—35%) Galaktose enthält, ist bei t° (10—30°) der Drehungsendwert $[\alpha]_D$: 83,883 + 0,0785·p—0,209·t (MEISSL, *J. pr.* [2] **22**, 100). Für p = 10—20 und t = 4° bis 40° gibt RINDELL (*B.* **21**, 202) die Formel $[\alpha]_D$: 83,037 + 0,199·p — (0,276—0,0025·p)t. Über den Einfluß der Temperatur auf die Drehung der wäßr. Lösung vgl.: TANRET, *Bl.* [3] **15**, 198; HUDSON, *Am. Soc.* **31**, 80. Durch geringe Mengen Ammoniak wird die Erreichung des Drehungsendwertes der wäßr. Lösung sehr stark beschleunigt (SCHULZE, TOLLENS, *A.* **271**, 49). Über die Einw. von Uranylnitrat und Alkali auf das Drehungsvermögen der wäßr. Lösung vgl. GROSSMANN, *C.* **1905** II, 1624. Galaktose zeigt, in verflüssigtem Ammoniak gelöst, $[\alpha]_D^{11}$: +12,2° (6,94 g Galaktose in 100 ccm Lösung) (SHERRY, *C.* **1908** I, 200). In wasserfreiem Pyridin zeigt eine 0,62%ige Lösung von d-Galaktose eine Anfangsdrehung $[\alpha]_D^{20}$: ca. +170° und eine konstante Enddrehung von +55,6° (HEIKEL, *A.* **338**, 73).

Galaktose ist triboluminiscent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 53).

Mol.-Verbrennungswärme: 669,9 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **45**, 305).

Magnetische Drehung: PERKIN, *Soc.* **81**, 189.

Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 314.

Chemisches Verhalten.

Galaktose oxydiert sich spontan in alkalischer, aber nicht in saurer oder neutraler Lösung (MATHEWS, *C.* **1909** I, 1645). Durch Oxydation mit Brom und Silberoxyd entsteht d-Galaktonsäure $C_6H_{12}O_7$ (KILIANI, *B.* **13**, 2307; CLOWES, TOLLENS, *A.* **310**, 166). Die Oxydation mit 1 Mol.-Gew. Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferrosulfat führt nicht zu Galaktoson, da sich rasch Produkte weitergehender Oxydation von saurem Charakter bilden (MORRELL, CROFTS, *Soc.* **77**, 1219; vgl. MORRELL, BELLARS, *Soc.* **87**, 280). Galaktose wird von Salpetersäure (D: 1,2) zu Schleimsäure oxydiert (KENT, TOLLENS, *A.* **227**, 222). HABERMANN, HÖNIG (*M.* **5**, 209) erhielten bei der Oxydation mit Kupferhydroxyd in neutraler oder alkalischer Lösung Kohlensäure, Ameisensäure, Milchsäure und wenig Glykolsäure; nach ANDERSON (*Am.* **42**, 401) entstehen bei der Einw. alkalischer Kupferhydroxydlösung d-Galaktonsäure, kleinere Mengen d-Talonsäure, wahrscheinlich kleine Mengen α-Oxymethyl-d-lyxonsäure, ferner l-Threonsäure, d-Erythronsäure (Spuren), d.l-Glycerinsäure, Glykolsäure, Oxalsäure, Ameisensäure und Kohlensäure. Ultraviolette Absorption der komplexen Kupfernatriumverbindung: BYK, *Ph. Ch.* **61**, 53. Oxydationsverlauf bei Einw. von wäßr. Kupferacetatlösung auf d-Galaktose: MC LEOD, *Am.* **37**, 48. Bei der Oxydation mit überschüssigem Silberoxyd in verdünnter ätzalkalischer Lösung entstehen Kohlensäure, Ameisensäure und Oxalsäure (NEF, *A.* **357**, 289). — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht Dulcit (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] **27**, 79). — Beim Eindampfen mit Salzsäure (D: 1,026) im Vakuum entsteht ein künstliches Dextrin $C_{12}H_{22}O_{16}$ (GRIMAUX, LEFÈVRE, *C. r.* **103**, 149). Beim Erhitzen von Galaktose mit Salzsäure (D: 1,12) im siedenden Wasserbade entstehen Ameisensäure, Lävulinsäure und Huminsubstanzen (KENT, TOLLENS, *A.* **227**, 228; vgl. CONRAD, GUTHZEIT, *B.* **18**, 2906; **19**, 2576). Beim Erhitzen von Galaktose mit 12,5%iger Salzsäure unter Druck auf 100° entstehen Kohlensäure, Kohlenoxyd, Ameisensäure und Huminsubstanzen; durch Anwendung konz. Salzsäure wird die Bildung von Huminsubstanzen verstärkt (BERTHELOT, ANDRÉ, *C. r.* **123**, 578; *A. ch.* [7] **11**, 171, 172). Galaktose verhält sich gegen konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur wie Glykose (s. S. 884) (FUDAKOWSKI, *B.* **11**, 1072; HÖNIG, SCHUBERT, *M.* **6**, 747). Beim Erhitzen mit 7%ig. Schwefelsäure entstehen Ameisensäure, Lävulinsäure und Huminsubstanzen (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* **18**, 2906). Gegen Chlorsulfonsäure ist Galaktose sehr resistent (CLAESSON, *B.* **14**, 1272). Liefert bei der Nitrierung mit konz. Salpetersäure in Gegenwart von Schwefelsäure zwei Galaktose-pentanitrate (WILL, LENZE, *B.* **31**, 74). Bindung von CO_2 in Gegenwart von $Ca(OH)_2$: SIEGFRIED, HOWWJANZ, *H.* **59**, 389. d-Galaktose wird beim Erhitzen mit Oxalsäure unter Druck zu 1,5% in Oxymethylfurfurol $\begin{array}{c}\text{CH——CH}\\ \text{HO·H}_2\text{C·C—O—C·CHO}\end{array}$ verwandelt (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *C.* **1909** I, 1509). — Läßt man Galaktose längere Zeit mit methylalkoholischem Ammoniak und etwas Wasser stehen, so bildet sich Galaktosimin $C_6H_{13}O_5N$ (S. 916) (LOBRY DE BRUYN, VAN LEENT, *R.* **14**, 142; vgl. auch E. FISCHER, LEUCHS, *B.* **35**, 3790). Beim Stehenlassen von Galaktose mit einer gesättigten Lösung von Ammoniak in Methylalkohol bildet sich eine Additionsverbindung des Galaktosimins mit Ammoniak $C_6H_{13}O_5N + NH_3$ (S. 917) (LOBRY DE BRUYN, VAN LEENT, *R.* **14**, 140). — Bei der Einw. von sehr verdünnter Kalilauge oder Natronlauge auf d-Galaktose entstehen d-Talose, Tagatose, l-Sorbose und Galtose (LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* **16**, 257, 262; vgl. NEF, *A.* **357**, 295). Läßt man Galaktose wochenlang mit Kalkwasser stehen, so bilden sich Meta- und Para-Saccharinsäure (KILIANI, SANDA, *B.* **26**, 1649). Bei stärkerer Einw. von Alkalien oder Erdalkalien auf Galaktose erfolgt Gelb- bis Braunfärbung und Bildung von d.l-Milchsäure (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] **24**, 503). Die

Zersetzung durch verdünnte Alkalien erfolgt langsamer als bei d-Glykose (URECH, *B.* 18, 3055). Die Gelb- oder Braunfärbung und Milchsäurebildung mit Alkali bleibt aus, wenn man der alkalischen Galaktoselösung fortgesetzt bei nicht zu hoher Temperatur Luft zuführt (FRAMM, *C.* 1896 II, 824). Bei Zers. von Galaktose mit verd. Natronlauge bei Zimmertemperatur im Dunkeln unter Luftabschluß finden sich nach monatelangem Stehen nicht ganz 20% dl-Milchsäure, 1,5% Ameisensäure und etwa 70% eines Gemisches mehrwertiger Oxysäuren von der allgemeinen Zusammensetzung $(CH_2O)_x$, wobei x = 4, 5 und 6 ist (MEISENHEIMER, *B.* 41, 1011). Bei der Einw. von Zinkhydroxydammoniak auf Galaktose bildet sich α-Methyl-imidazol $\begin{matrix}CH_3\cdot C{-}NH\\ \overset{..}{H C}{-\!-}N\end{matrix}\!\!>\!CH$ (INOUYE, *B.* 40, 1890; WINDAUS, *B.* 40, 800; KNOOP, WINDAUS, D. R. P. 183588; *C.* 1907 I, 1648).

d-Galaktose tritt in Gegenwart von Chlorwasserstoff mit Alkoholen unter Austritt von 1 Mol. H_2O zu Alkylgalaktosiden (s. S. 915) zusammen (E. FISCHER, BEENSCH, *B.* 27, 2480; E. FISCHER, *B.* 28, 1154). Durch Schmelzen mit Polyoxymethylen und Behandeln der Schmelze mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure entsteht eine krystallinische Methylen-d-galaktose $C_7H_{12}O_6$ (Syst. No. 2956) und eine sirupöse Dimethylen-d-galaktose (LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* 22, 163). Galaktose reagiert mit Chloral in Gegenwart von Salzsäure unter Bildung von Galaktochloralose (Syst. No. 2735) (HANRIOT, *C. r.* 122, 1127). Durch Anlagerung von Blausäure (usw.) lassen sich aus d-Galaktose zwei diastereoisomere Galaktosecarbonsäuren (α- und β-Galaheptonsäure) $C_7H_{14}O_8$ gewinnen (MAQUENNE, *C. r.* 106, 286; KILIANI, *B.* 21, 916; E. FISCHER, *A.* 288, 139). Durch Erhitzen von d-Galaktose mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht β-Pentaacetylgalaktose (Syst. No. 159) (ERWIG, KÖNIGS, *B.* 22, 2207); beim Acetylieren mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin bilden sich α-, β- und γ-Pentaacetylgalaktose (HEIKEL, *A.* 338, 74). Die Einw. von Acetylchlorid liefert β-Acetochlorgalaktose (RYAN, *Soc.* 75, 1057; R., MILLS, *Soc.* 79, 704; E. FISCHER, ARMSTRONG, *C.* 1901 I, 680).

Enzymatische bezw. biochemische Umwandlungen der d-Galaktose.

d-Galaktose ist der alkoholischen Gärung fähig, vergärt jedoch schwieriger als d-Glykose (STONE, TOLLENS, *A.* 249, 260; E. FISCHER, THIERFELDER, *B.* 27, 2034). Nach DIENERT (*C.* 1900 I, 1033) und SLATOR (*Soc.* 93, 222) erfolgt die Gärung der d-Galaktose nur, wenn sich die Hefe durch vorangegangene Züchtung diesem Zucker angepaßt hat, und zwar je nach Rasse und Zustand der Hefe bald schneller, bald langsamer als bei d-Glykose. Von manchen Hefearten wird d-Galaktose nicht vergoren (ARMSTRONG, *C.* 1905 II, 1807; SLATOR, *Soc.* 93, 222).

Ausführliche Angaben über die alkoholische Gärung der d-Galaktose findet man in: E. O. v. LIPPMANN, Die Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl. [Braunschweig 1904], S. 734—737 und S. 1903.

Auch viele Milchsäurebazillen vergären d-Galaktose unter Bildung von dl-Milchsäure oder l-Milchsäure. So erzeugt der Bacillus coli dl-Milchsäure und l-Milchsäure (PÉRÉ, *C.* 1898 I, 518; HARDEN, *Soc.* 79, 624).

Das Yoghourtferment spaltet d-Galaktose in gleiche Mengen von d- und l-Milchsäure und geringe Mengen von Bernsteinsäure, Ameisensäure und Essigsäure (BERTRAND, DUCHACEK, *C. r.* 148, 1339; *Bio. Z.* 20, 112).

Der Pneumokokkus FRIEDLÄNDER erzeugt l-Milchsäure neben Essigsäure und Äthylalkohol (GRIMBERT, *Bl.* [3] 15, 94).

Durch Granulobacillus saccharobutyricus und durch Clostridium pastorianum wird Buttersäure gebildet (SCHATTENFROH, GRASSBERGER, *C.* 1899 II, 1060; WINOGRADSKI, *C.* 1902 II, 709).

Bei Einw. des Sorbosebacteriums auf Galaktose entsteht d-Galaktonsäure (BERTRAND, *C. r.* 127, 730).

Weitere Angaben über Umwandlungen der d-Galaktose durch Mikroorganismen s. in: E. O. v. LIPPMANN, Die Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl. [Braunschweig 1904], S. 737—738 und S. 1903.

Über das Verhalten von d-Galaktose im Tierkörper s.: BRASCH, *Z. B.* 50, 122; LUZZATO, *A. Pth.* 52, 111.

Analytisches.

Nachweis der d-Galaktose. Galaktose zeigt die allgemeinen beim Nachweis der Glykose (S. 887) aufgeführten Reaktionen. Zum speziellen Nachweis der Galaktose können folgende Reaktionen dienen.

Mit Bleiacetat gibt Galaktose in wäßrig-alkoholischer Lösung einen weißen Niederschlag (A. MEYER, *B.* 17, 690).

d-Galaktose gibt mit Hydroxylamin ein in kaltem Wasser schwer lösliches Oxim (JACOBI, *B*. 24, 698), mit Phenylhydrazin ein in kaltem Wasser schwer lösliches Phenylhydrazon (JACOBI, *A*. 272, 173; TANRET, *Bl*. [3] 27, 395). Auch das Methylphenylhydrazon ist in kaltem Wasser schwer löslich und kann zum Nachweis von d-Galaktose dienen (VAN EKENSTEIN, LOBRY DE BRUYN, *R*. 15, 226). Nachweis und Trennung der Galaktose von Arabinose, Mannose und Glykose mit Hilfe von Methylphenylhydrazin: VOTOČEK, VONDRÁČEK, *B*. 37, 3855, mit Hilfe von β-Naphthylhydrazin: HILGER, ROTHENFUSZER, *B*. 35, 1841, mit Hilfe von p-Brombenzoylhydrazin: KENDALL, SHERMAN, *Am. Soc*. 30, 1453.

Über den Nachweis der Galaktose durch die mit α-Naphthol und Schwefelsäure eintretende Farbenreaktion vgl.: PINOFF, *B*. 38, 3310; SCHOORL, VAN KALMTHOUT, *B*. 39, 280. Galaktose gibt mit Naphthoresorcin und Salzsäure einen Niederschlag, dessen alkoh. Lösung einen Streifen im Grün und auf der D-Linie aufweist; bei Gegenwart von Fructose tritt der D-Streifen erst nach Zerstörung der Fructose auf (TOLLENS, RORIVE, *B*. 41, 1786; *C*. 1908 II, 447).

Nachweis durch Überführung in Schleimsäure: 5 g der zu prüfenden Substanz werden mit 60 ccm Salpetersäure (D: 1,15) übergossen, im Wasserbade unter Umrühren erhitzt, bis das Volum der Flüssigkeit auf $^1/_3$ des Anfangsvolums gesunken ist; man verrührt am folgenden Tage mit 10 ccm Wasser, saugt die Schleimsäure nach 24 Stunden ab, wäscht aus, trocknet und prüft auf den Schmelzpunkt (KENT, TOLLENS, *A*. 227, 223; RISCHBIETH, TOLLENS, *A*. 232, 185; LINDSEY, TOLLENS, *A*. 267, 348; vgl. E. FISCHER, MORRELL, *B*. 27, 385). Anwendung dieser Methode zum Nachweis von Galaktose im Harn: BAUER, *H*. 51, 158.

Quantitative Bestimmung. Die quantitative Bestimmung der Galaktose kann analog derjenigen der Glykose nach verschiedenen der für diese angegebenen Methoden (S. 890 ff.) erfolgen. Arbeitet man mit einer FEHLINGschen Lösung von der auf S. 890 angegebenen Zusammensetzung, so reduziert 1 Mol. Galaktose in $1^0/_0$iger wäßr. Lösung 4,9 Mol. Kupferoxyd aus unverdünnter FEHLINGscher Lösung und 4,7 Mol. Kupferoxyd aus FEHLINGscher Lösung, welche mit 4 Volumen Wasser verdünnt worden ist (SOXHLET, *J. pr*. [2] 21, 272, 290).

Titration der Galaktose nach der Methode von BERTRAND (S. 891): B., *Bl*. [3] 35, 1295.

Tabellen zur Bestimmung der Galaktose nach der Methode von ALLIHN (S. 891): STEIGER, *Fr*. 28, 449.

Tabellen zur Bestimmung nach der Methode von KJELDAHL (S. 891): WOY, *C*. 1897 II, 986.

Bestimmung nach der Methode von TARULLI (S. 892): TARULLI, CUBEDDU, *G*. 26 II, 499.

Bestimmung mittels einer Kupferkaliumcarbonatlösung: OST, *Fr*. 29, 637, 652.

Bestimmung von Galaktose mittels alkalischer Quecksilberlösung nach der Methode von KNAPP (S. 892) und nach der Methode von SACHSSE (S. 892): SOXHLET, *J. pr*. [2] 21, 313.

Bestimmung der Galaktose durch Oxydation zu Schleimsäure und Wägung der letzteren: 5 g Substanz werden in einem tarierten Becherglas von ca. 150 ccm mit 60 ccm Salpetersäure (D: 1,15) übergossen und auf 15—16 g eingedampft. Nach dem Erkalten des Breies fügt man 40 ccm Wasser hinzu und stellt 12 Stunden beiseite. Hierauf bringt man den Niederschlag auf einen bei 100° getrockneten Goochtiegel, wäscht mit 50 ccm Wasser und trocknet im Trockenschrank (FERNAU, *H*. 60, 284). Reine Galaktose liefert ca. $75^0/_0$ ihres Gewichtes an Schleimsäure (vgl. KENT, TOLLENS, *A*. 227, 224, 227). Wenn man daher das Gewicht der gefundenen Schleimsäure mit $^4/_3$ multipliziert, so erhält man dasjenige der vorhanden gewesenen Galaktose.

In wäßr. Lösungen reiner d-Galaktose kann der Gehalt polarimetrisch bestimmt werden. 1 Kreisgrad Rechtsdrehung zeigt bei Verwendung des 200 mm-Rohrs $\frac{100}{81 \times 2} = 0{,}617$ g d-Galaktose in 100 ccm an (TOLLENS in ABDERHALDENS Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II [Berlin und Wien 1910], S. 147).

Tabellen zur Ermittelung des Gehaltes reiner wäßr. Galaktose-Lösungen aus dem Brechungsvermögen: E. O. v. LIPPMANN, Die Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl. [Braunschweig 1904], S. 761.

Salzartige Metallverbindungen der Galaktose.

Über eine Barytverbindung der Galaktose vgl. FUDAKOWSKI, *B*. 11, 1072.

Über eine Bleiverbindung der Galaktose vgl. FUDAKOWSKI, *B*. 11, 1072.

Umwandlungsprodukte der Galaktose von ungewisser Konstitution.

Verbindung $C_{12}H_{29}O_{16}N_2Zn$ oder $C_{12}H_{31}O_{17}N_2Zn$. [Ist vielleicht eine komplexe Zinkverbindung des Galaktosimins (S. 916) (WINDAUS, *B*. 40, 802).] *B*. Aus d-Galaktose und Zinkhydroxydammoniak (WINDAUS, *B*. 40, 801; vgl. INOUYE, *B*. 40, 1890). — Nadeln. Sintert bei 70°; schmilzt gegen 77° (unter Zersetzung). — Zersetzt sich mit Wasser unter

Bildung von $Zn(OH)_2$ und NH_3. Gibt beim Erwärmen mit 10%igem Ammoniak auf 100° das Zinksalz des α-Methyl-imidazols.

Glykosidogalaktose $C_{12}H_{22}O_{11}$. *B.* Aus Acetochlor-d-glykose und d-Galaktosenatrium (E. FISCHER, ARMSTRONG, *C.* 1901 I, 679; *B.* 35, 3148). — Isoliert in Form des Osazons. Wird von Unterhefe vergoren, von Emulsin und Kefirlactase hydrolysiert. Oberhefe vergärt nicht.

Phenylosazon $C_{24}H_{32}O_9N_4$. Hellgelbe Nadeln. F: 175—177° (korr.). Löslich in 120 Tln. siedendem Wasser (E. FISCHER, ARMSTRONG, *C.* 1901 I, 679; *B.* 35, 3148).

Galaktosidoglykose $C_{12}H_{22}O_{11}$ s. bei Melibiose, Syst. No. 4755.

Isolactose $C_{12}H_{22}O_{11}$ s. S. 895.

Galaktosidogalactose $C_{12}H_{22}O_{11}$. *B.* Aus β-Acetochlorgalactose und der Natriumverbindung der d-Galaktose (E. FISCHER, ARMSTRONG, *C.* 1901 I, 679; *B.* 35, 3149). — Isoliert in Form des Osazons. Wird von Emulsin hydrolysiert, von Hefe und Kefirlactase nicht verändert.

Phenylosazon $C_{24}H_{32}O_9N_4$. Gelbe Nadeln. F: 176—178° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Pyridin und Essigester, schwerer in Chloroform, Benzol und Toluol, fast unlöslich in Äther und Ligroin, löslich in ca. 110 Tln. siedendem Wasser (E. FISCHER, ARMSTRONG, *C.* 1901 I, 679; *B.* 35, 3149).

d-Galaktosepentanitrate $C_6H_7O_{16}N_5 = C_6H_7O_6(NO_2)_5$. *B.* Beim Eintropfen von Schwefelsäure in die Lösung von Galaktose in konz. Salpetersäure (WILL, LENZE, *B.* 31, 74). — α-Verbindung. Büschelförmig gruppierte, wasserhelle Nadeln (aus Alkohol). F: 115—116°. Zersetzt sich bei 126°; bei 50° gut haltbar. $[\alpha]_D^{20}$: +124,7° in 4%iger alkoholischer Lösung. Reduziert FEHLINGsche Lösung in der Wärme. — β-Verbindung. Durchsichtige monokline (TENNE) Nadeln aus Alkohol. F: 72—73°. Zersetzt sich bei 125°; bei 50° sehr wenig haltbar. In Alkohol leichter löslich als die α-Verbindung. $[\alpha]_D^{20}$: —57° in 6,7%iger alkoholischer Lösung. Reduziert FEHLINGsche Lösung beim Erwärmen.

Funktionelle Derivate der Galaktose.

Tetramethyl-d-galaktose $C_{10}H_{20}O_6 = CH_2 \cdot O \cdot CH_3 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CHO$. *B.* Durch Erwärmen von Tetramethyl-α- oder β-methylgalaktosid mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure (IRVINE, CAMERON, *Soc.* 85, 1075). — Farbloser Sirup. Schmeckt bitter. Kp_{12}: 172°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, schwer in Petroläther. Zeigt in Wasser, Alkohol und Benzollösung Mutarotation. Der frisch destillierte oder längere Zeit auf 130° erhitzte Zucker zeigt in 3%iger wäßr. Lösung als Anfangswert $[\alpha]_D^{20}$: +102,2°, als Endwert $[\alpha]_D^{20}$: +109,5°; in 6,09%iger alkoholischer Lösung als Anfangswert $[\alpha]_D^{20}$: +58,3°, als Endwert $[\alpha]_D^{20}$: +62,6° (I., C.). — Wird durch wäßr. Alkalilösung braun gefärbt. Gibt mit Methyljodid und Silberoxyd oder mit Salzsäure und Methylalkohol ein Gemisch von Tetramethyl-α- und β-methylgalaktosid. Reduziert FEHLINGsche Lösung beim Erwärmen.

α-Methyl-d-galaktosid $C_7H_{14}O_6$ =
$HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH \cdot O \cdot CH_3$ (CH und CH durch O verbrückt). *B.* Entsteht neben dem diastereoisomeren β-Derivat (s. S. 946) beim Erhitzen von Galaktose mit Methylalkohol, welcher 0,25% HCl-Gas enthält; man schüttelt das Produkt mit Ag_2CO_3, dampft bis zum Sirup ein und fällt mit 4 Tln. Aceton. Der erhaltene Niederschlag wird wiederholt je 20 Minuten lang mit 20 Tln. Essigester ausgekocht, wobei fast nur α-Derivat gelöst wird (E. FISCHER, *B.* 28, 1154; vgl. E. F., BEENSCH, *B.* 27, 2480). — Rhombische (REUTER, *C.* 1899 II, 178) Krystalle mit 1 H_2O (aus warmem Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 111—112° (E. F., B.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Äther (E. F., B.). Für die krystallwasserhaltige Verb. ist $[\alpha]_D^{20}$: +179° (in Wasser, p = 9,119) (E. F., *B.* 28, 1155). Molekulare Verbrennungswärme: 839,4 Cal. (bei konstantem Volum) (E. FISCHER, v. LOEBEN, *C.* 1901 I, 895). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch $^1/_2$ n-Salzsäure: ARMSTRONG, *C.* 1904 II, 1609. Gleichgewicht mit β-Methylgalaktosid und Geschwindigkeit der Umwandlung in dieses in HCl-haltigem Methylalkohol: JUNGIUS, *Ph. Ch.* 52, 101. α-Methylgalaktosid gibt mit Silberoxyd Methylalkohol und Methyljodid Tetramethyl-α-methylgalaktosid (IRVINE, CAMERON, *Soc.* 85, 1074). — Wird von Emulsin nicht angegriffen (E. FISCHER, *B.* 28, 1155). Wird durch den Extrakt von Aspergillus niger, der mit Rohrzucker als Nährstoff kultiviert ist, nicht hydrolysiert; ist aber der Aspergillus mit α-Methyl-d-Galaktosid kultiviert, so gibt er an Wasser ein Enzym ab, welches das α-Methyl-d-Galaktosid zerlegt (POTTEVIN, *C. r.* 136, 170).

β-Methyl-d-galaktosid $C_7H_{14}O_6$ =

HO·CH₂·CH(OH)·CH·CH(OH)·CH(OH)·CH·O·CH₃ (Brücke O zwischen den beiden CH). *B.* Entsteht neben der α-Verbindung bei der Behandlung von d-Galaktose mit Methylalkohol und Salzsäure und wird von der α-Verbindung durch Auskochen mit Essigester, in welchem die β-Verbindung nur wenig löslich ist, befreit (E. FISCHER, *B.* 28, 1155). Durch 1-tägiges Schütteln des Tetraacetyl-β-methylgalaktosids (Syst. No. 159) mit Barytwasser (KÖNIGS, E. KNORR, *B.* 34, 979). — Nadeln aus Alkohol. F: 178—180° (korr.) (E. FISCHER, *B.* 28, 1155), 175—176° (KÖNIGS, KNORR, *B.* 34, 980). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in ca. 25 Tln. heißem, absolutem Alkohol (E. F.). Eine reine wäßr. 10%ige Lösung zeigt keine wahrnehmbare Drehung (E. F.; KÖN., KN.; vgl. HUDSON, *Am. Soc.* 31, 75). Für die Lösung in kalt gesättigter Boraxlösung ist bei p = 8,5 $[\alpha]_D^{20}$: +2,6° (E. F.). — Über die Geschwindigkeit der Umwandlung in α-Methyl-d-galaktosid in methylalkoholischer Salzsäure und über das Gleichgewicht mit diesem vgl. JUNGIUS, *Ph. Ch.* 52, 100. Über die Geschwindigkeit der Hydrolyse durch halbnormale Salzsäure: ARMSTRONG, *C.* 1904 II, 1609. Bei der Methylierung wird Tetramethyl-β-methyl-d-galaktosid gebildet (IRVINE, CAMERON, *Soc.* 87, 909). — β-Methylgalaktosid wird durch den Extrakt von Aspergillus niger, welcher mit Rohrzucker als Nährstoff kultiviert wurde, nicht hydrolysiert; bei Kultivierung in Gegenwart des β-Methylgalaktosids erhält man einen Extrakt, der das β-Methyl-d-galaktosid hydrolysiert (POTTEVIN, *C. r.* 136, 170). Nach POTTEVIN (*C. r.* 136, 170) ist die Hydrolyse des β-Methyl-d-Galaktosides durch rohes, aus Mandelextrakt gewonnenes Emulsin (E. FISCHER, *B.* 27, 2990; 28, 1155) nicht dem Emulsin, sondern einem beigemischten Enzym, der Lactase, zuzuschreiben. β-Methyl-d-Galaktosid wird durch die Kefirlactase hydrolysiert (E. FISCHER, ARMSTRONG, *B.* 35, 3155).

Tetramethyl-α-methyl-d-galaktosid $C_{11}H_{22}O_6$ =
CH₃·O·CH₂·CH(O·CH₃)·CH·CH(O·CH₃)·CH(O·CH₃)·CH·O·CH₃ (Brücke O zwischen den beiden CH). *B.* Aus α-Methylgalaktosid durch Methyljodid, Methylalkohol und Silberoxyd (IRVINE, CAMERON, *Soc.* 85, 1074). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{11}: 136—137°; Kp: 260—262° (geringe Zers.). D_4^{17}: 1,10727. Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{20}$: +105,7° ohne Lösungsmittel; $[\alpha]_D^{20}$: +143,4° in Wasser (c = 10,018); $[\alpha]_D^{17}$: +109,9° in Alkohol (c = 10,246). — Gibt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure Tetramethylgalaktose.

Tetramethyl-β-methyl-d-galaktosid $C_{11}H_{22}O_6$ =
CH₃·O·CH₂·CH(O·CH₃)·CH·CH(O·CH₃)·CH(O·CH₃)·CH·O·CH₃ (Brücke O zwischen den beiden CH). *B.* Aus Tetramethylgalaktose durch Methyljodid und Silberoxyd oder durch methylalkoholische Salzsäure neben Tetramethyl-α-methylgalaktosid (IRVINE, CAMERON, *Soc.* 85, 1078). Aus β-Methylgalaktosid durch weitere Methylierung (I., C., *Soc.* 87, 909). — Nadeln (aus Petroläther). F: 44—45° (I., C., *Soc.* 85, 1078). Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{20}$: +30,7° (in 4,168%iger wäßr. Lösung); $[\alpha]_D^{20}$: —20,9° (in 5,03%iger alkoholischer Lösung) (I., C., *Soc.* 85, 1078). — Wird durch Emulsin oder verd. Salzsäure zu Tetramethylgalaktose hydrolysiert (I., C.). Zur Hydrolyse durch Emulsin vgl. POTTEVIN, *C. r.* 136, 170.

Monobenzal-α-methylgalaktosid $C_{14}H_{18}O_6$ s. Syst. No. 2956.

α-Äthyl-d-galaktosid $C_8H_{16}O_6$ = HO·CH₂·CH(OH)·CH·CH(OH)·CH(OH)·CH·O·C₂H₅ (Brücke O zwischen den beiden CH). *B.* Aus d-Galaktose und einer bei 0° gesättigten methylalkoholischen Salzsäure (FISCHER, BEENSCH, *B.* 27, 2481). — Nadeln. F: 138—139° (korr.). Für eine wäßr. Lösung von 9,47% ist $[\alpha]_D^{20}$: +178,75°. — Wird durch Hefe und Invertin nicht verändert.

β-Äthyl-galaktosid $C_8H_{16}O_6$ = HO·CH₂·CH(OH)·CH·CH(OH)·CH(OH)·CH·O·C₂H₅ (Brücke O zwischen den beiden CH). *B.* Durch Verseifen des Tetraacetyläthyl-d-galaktosids (Syst. No. 159) mit Baryt (E. FISCHER, ARMSTRONG, *B.* 35, 3155). — Prismatische Nadeln (aus Essigester). F: 153—155°. $[\alpha]_D^{20}$: —4,0° (in 10,7%iger Lösung). — Wird von Kefirlactase hydrolysiert. Zur Einw. von Emulsin vgl. POTTEVIN, *C. r.* 136, 170.

Methylengalaktose, Methylengalaktosid $C_7H_{12}O_6$ s. Syst. No. 2956.

Galaktoarabinose $C_{11}H_{20}O_{10}$ s. bei Lactobionsäure, Syst. No. 4752.

Disaccharide $C_{12}H_{22}O_{11}$. Synthetische Disaccharide, welche Galaktose als Komponente enthalten, s. oben S. 915. Lactose s. Syst. No. 4752. Melibiose s. Syst. No. 4755.

Galaktosimin $C_6H_{13}O_5N$ = HO·CH₂·CH(OH)·CH(OH)·CH(OH)·CH(OH)·CH:NH bezw. HO·CH₂·CH(OH)·CH·CH(OH)·CH(OH)·CH·NH₂ (Brücke O zwischen den beiden CH) bezw.

$HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot \overset{\lceil\!-\!-\!-\!-\!-\!-\!-\!-\!-\,NH\,-\!-\!-\!-\!-\!-\!-\!-\!-\!\rceil}{CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH}\cdot OH$. Zur Bezeichnung vgl. E. FISCHER, LEUCHS, *B.* 35, 3790. *B.* Bei 10-tägigem Stehen von 15 g d-Galaktose, gelöst in 20 ccm Wasser, mit 250 ccm gesättigtem methylalkoholischem Ammoniak (LOBRY DE BRUYN, VAN LEENT, *R.* 14, 144; LOBRY DE BRUYN, *B.* 28, 3083). — Nadeln. F: 141° (Zers.). Für eine 10°/₀ige Lösung ist $[\alpha]_D$: +64,3°. — Säuren bewirken Spaltung in NH_3 und d-Galaktose (L. DE B., v. L., *R.* 14, 143). Zerfällt beim Kochen mit Methylalkohol in NH_3 und Digalaktosimin $C_{12}H_{23}O_{10}N$ (L. DE B., v. L., *R.* 15, 83).

Verbindung mit Ammoniak $C_6H_{13}O_5N+NH_3$. *B.* Bei 2-wöchigem Stehen von 7 g d-Galaktose mit 100 ccm absolutem Methylalkohol, der mit NH_3-Gas gesättigt ist (LOBRY DE BRUYN, VAN LEENT, *R.* 14, 140). — Nädelchen. Schmilzt bei 113—114° unter Entwicklung von NH_3. Die wäßr. Lösung riecht nach NH_3, zeigt ziemlich beträchtliche Dissoziation und verliert beim Kochen den größeren Teil des Ammoniaks.

Verbindung $C_{12}H_{38}O_{16}N_2Zn$ oder $C_{12}H_{41}O_{17}N_3Zn$ aus Galaktose und Zinkhydroxyd-Ammoniak s. S. 914.

Digalaktosimin $C_{12}H_{23}O_{10}N = \left[HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot \underbrace{CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH}_{O}-\right]_2 NH$. *B.* Aus Galaktosimin durch Kochen mit absolutem Methylalkohol und Fällen mit Äther (LOBRY DE BRUYN, VAN LEENT, *R.* 15, 83). — Krystalle.

d-Galaktoseoxim $C_6H_{13}O_6N = HO\cdot CH_2\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Bei 24-stündigem Stehen von 1 g Galaktose mit 0,4 g Hydroxylamin-Hydrochlorid und 0,65 g Na_2CO_3 (RISCHBIETH, *B.* 20, 2674). Aus Galaktose und Hydroxylamin in Alkohol (WOHL, LIST, *B.* 30, 3103). — Schmilzt unter Bräunung bei 175—176° (R.). Unlöslich in absolutem Alkohol und Äther; sehr leicht löslich in warmem Wasser (R.), schwer in kaltem Wasser (JACOBI, *B.* 24, 698). Für eine 5,1°/₀ige wäßr. Lösung ist $[\alpha]_D$: +14,8° (JACOBI, *B.* 24, 698). — Wird durch Essigsäureanhydrid und geschmolzenes Natriumacetat in Pentaacetylgalaktonsäurenitril (Syst. No. 257) übergeführt (WOHL, LIST, *B.* 30, 3103).

d-Galaktosediäthylmercaptal $C_{10}H_{22}O_5S_2 = HO\cdot CH_2\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH(S\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von d-Galaktose in rauchender Salzsäure mit Äthylmercaptan (E. FISCHER, *B.* 27, 677). — Nadeln (aus Wasser). F: 140—142°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, sehr wenig in kaltem Wasser. Die wäßr. Lösung zeigt schwache Linksdrehung.

Galaktoseäthylenmercaptal $C_8H_{16}O_5S_2 = HO\cdot CH_2\cdot [CH\cdot OH]_4\cdot CH\begin{matrix}\diagup S\cdot CH_2\\ \mid \\ \diagdown S\cdot CH_2\end{matrix}$ s. Syst. No. 2735.

β) *l-Galaktose* (Konfiguration entsprechend Formel II, s. S. 909). *B.* Bleibt bei der Gärung von dl-Galaktose durch Bierhefe zurück (E. FISCHER, HERTZ, *B.* 25, 1259; NEUBERG, WOHLGEMUTH, *H.* 36, 226). Aus dem rohen Wasserstoffsuperoxyd-Oxydationsprodukt des Dulcits durch Vergären mit Hefe (NEUBERG, WOHLGEMUTH, *H.* 36, 226). Aus d-Sorbose durch Einw. von Alkali (LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* 19, 10). — Krystallkrusten (aus Alkohol). F: 162—163° (E. F., H.). Die wäßr. Lösung zeigt Mutarotation. 8 Minuten nach der Auflösung ist $[\alpha]_D$: ca. —120° (p = 10); schließlich wird der konstante Endwert $[\alpha]_D$: ca. —73,6° erreicht (E. F., H.). — HNO_3 oxydiert zu Schleimsäure. Wird von Natriumamalgam zu Dulcit reduziert. l-Galaktose gibt ein in Wasser ziemlich schwer lösliches Phenylhydrazon.

γ) *dl-Galaktose, racem. Galaktose* (Formel I + Formel II, s. S. 909). *B.* Durch Hydrolyse von Chagnalgummi (neben Xylose und etwas d-Galaktose) (WINTERSTEIN, *B.* 31, 1572) oder des japanischen „Nori" (OSHIMA, TOLLENS, *B.* 34, 1424). Durch Reduktion von dl-Galaktonsäure-lacton mit Natriumamalgam (E. FISCHER, HERTZ, *B.* 25, 1255). Aus Dulcit bei der Oxydation mit Brom (E. FISCHER, TAFEL, *B.* 20, 3390). — *Darst.* Durch Oxydation von Dulcit mit Wasserstoffsuperoxyd (NEUBERG, WOHLGEMUTH, *H.* 36, 219). — Krystallisiert in nicht gut ausgebildeten Prismen (NEUBERG, WOHLGEMUTH, *H.* 36, 224). F: 143—144° (N., W.). 1 Tl. löst sich bei 38,5° in 24,9 Tln. Alkohol von 85°/₀ (N., W.). — Gibt ein in kaltem Wasser schwer lösliches Phenylhydrazon (E. FISCHER, HERTZ, *B.* 25, 1256; NEUBERG, WOHLGEMUTH, *H.* 36, 222). Läßt sich mit Hilfe von d-Amylphenylhydrazin in ihre optischen Komponenten spalten (NEUBERG, FEDERER, *B.* 38, 872). Bei der Gärung durch Bierhefe hinterbleibt l-Galaktose (E. FISCHER, HERTZ, *B.* 25, 1256).

g) ***Chitose*** s. Syst. No. 2548.

2. ***Hexanpentol-(1.3.4.5.6)-one-(2), α.γ.δ.ε.ζ-Pentaoxy-β-oxo-hexane, 2-Keto-hexosen*** $C_6H_{12}O_6 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$.

a) ***Fructosen*** $C_6H_{12}O_6 =$

$$\text{I. } HO\cdot CH_2\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH \text{ und II. } HO\cdot CH_2\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH.$$

α) ***d-Fructose, linksdrehende Fructose, Lävulose, Fruchtzucker*** (Konfiguration entsprechend Formel I).

Vorkommen, Bildung, Darstellung, Reinigung.

Vorkommen. d-Fructose ist im freien Zustande sehr verbreitet im Pflanzenreiche. Sie findet sich neben d-Glykose besonders reichlich in süßen Früchten (vgl.: Czapek, Biochemie der Pflanzen, 2. Aufl., Bd. I [Jena 1913], S. 490—494; Rühle, *Z. Ang.* **18**, 1894; Hotter, *C.* **1906** II, 697), aber auch in Samen, Wurzeln, Sproßorganen, Knospen und Blättern (vgl.: Czapek, Biochemie der Pflanzen, 2. Aufl., Bd. I [Jena 1913], S. 395, 453, 472, 477, 486, 487). Bildet zusammen mit d-Glykose als Invertzucker den Hauptbestandteil des Honigs. d-Fructose ist eine Komponente vieler natürlicher zuckerähnlicher Polysaccharide: des Rohrzuckers (Dubrunfaut, *J.* **1847/48**, 792; J. **1849**, 464), der Raffinose (Haedicke, Tollens, *A.* **238**, 312), der Stachyose (v. Planta, E. Schulze, *B.* **24**, 2705), der Lupeose (β-Galaktan) (E. Schulze, *B.* **25**, 2215), der Melezitose (Tanret, *Bl.* [3] **35**, 817) und der Gentianose (Bourquelot, Hérissey, *C. r.* **132**, 572). d-Fructose ist auch eine Komponente verschiedener stärkeähnlicher Kohlenhydrate, welche sich besonders in Wurzelknollen und öfters auch in den oberirdischen Organen der Kompositen und der ihnen nahestehenden Pflanzengruppen vorfinden (vgl. Czapek, Biochemie der Pflanzen, 2. Aufl., Bd. I [Jena 1913], S. 457—461), insbesondere des Inulins (Dubrunfaut, *J.* **1856**, 673). Kleine Mengen von d-Fructose sollen sich auch in tierischen und menschlichen Säften, Geweben und dem pathologischen Harne finden, doch sind diese Angaben, in Anbetracht der Schwierigkeit, d-Fructose neben anderen Zuckerarten sicher nachzuweisen, nicht allgemein anerkannt; vgl. dazu: Lépine, Boulud, *C. r.* **133**, 138; **134**, 398; Neuberg, Strauss, *H.* **36**, 227; Schlesinger, *A. Pth.* **50**, 273; Görber, Grünbaum, *C.* **1904** I, 1365; Ofner, *H.* **45**, 368; *M.* **26**, 1170; Rosin, *C.* **1906** I, 779; Jolles, *Ar.* **244**, 545; *Ch. Z.* **33**, 1238; Langstein, Neuberg, *C.* **1907** II, 343; Borchardt, *H.* **55**, 251; **60**, 411; Funk, *H.* **56**, 507; Voit, *H.* **58**, 122; **61**, 92; Malfatti, *H.* **58**, 544; Oechsner de Coninck, *Bl.* [4] **5**, 569. In manchen Fällen wurden Harne beobachtet, welche d-Fructose als einzigen Zucker enthielten (Külz, *C.* **1890** II, 451; Schlesinger, *A. Pth.* **50**, 273; *C.* **1903** II, 1464; Jolles, *Ar.* **244**, 545).

Ausführliche Angaben über das Vorkommen der d-Fructose findet man in: E. O. v. Lippmann, Die Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl. [Braunschweig 1904], S. 50, 793—809, 899—906, 1904. Aus späterer Zeit (1904 bis Ende 1909) nachzutragen sind die folgenden Angaben: In der Frucht von Medeola virginica (Poyneer, Duffin, *Chem. N.* **99**, 99); im Safran (Pfyl, Scheitz, *C.* **1908** II, 1541); im Birkensaft (Lenz, *C.* **1909** II, 1138); in den Früchten von Caulophyllum thalictroides (Stockton, Eldredge, *Chem. N.* **98**, 190), von Pyrus arbutifolia (Reed, *Chem. N.* **99**, 302), von Ampelopsis quinquefolia (Poyneer, Duffin, *Chem. N.* **99**, 99); in der Manna von Eucalyptus pulverulenta Sims (Ebert, *C.* **1908** II, 1874); in der Frucht von Aralia hispida (Gilchrist, *Chem. N.* **99**, 211), von Cornus sericea (Stockton, Eldredge, *Chem. N.* **98**, 190), von Viburnum nudum (Lott, *Chem. N.* **99**, 169); in den komplexen Kohlenhydraten Asparagose und Pseudoasparagose, welche in Spargelwurzeln enthalten sind (Tanret, *Bl.* [4] **5**, 891, 893).

Bildung. Durch Hydrolyse der d-Fructose enthaltenden zuckerähnlichen Polysaccharide und komplexen Kohlenhydrate (s. o. bei Vorkommen) mit verdünnten Säuren. Die hydrolytische Spaltung wird auch durch gewisse Mikroorganismen oder Enzyme bewirkt. So wird Rohrzucker mittels Invertase in d-Fructose und α-Glykose, Raffinose mittels Invertase in d-Fructose und Melibiose gespalten (Armstrong, *Soc.* **83**, 1308, 1313). — Durch Elektrolyse einer wäßr. Lösung von d-Mannit (neben anderen Produkten) (Neuberg, *Bio. Z.* **17**, 283). Bei der Oxydation von d-Mannit mit Platinmohr (neben d-Mannose) (Gorup-Besanez, *A.* **118**, 273; Dafert, *B.* **17**, 228; E. Fischer, *B.* **20**, 834; E. Fischer, Hirschberger, *B.* **21**, 1805), mit Ozon (neben d-Mannose) (Harries, Langheld, *H.* **51**, 382), anscheinend auch mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Chinhydron-Eisen (neben d-Mannose) (de Stoecklin, Vulquin, *C. r.* **148**, 1405), mit verdünnter Salpetersäure (neben d-Mannose) (Dafert, *B.* **17**, 228; **20**, 833; E. Fischer, *B.* **20**, 834; E. F., Hirschberger, *B.* **21**, 1805),

und bei vorsichtiger Oxydation des d-Mannits mit wäßr. Kaliumpermanganatlösung (neben d-Mannose) (DAFERT, *B.* 17, 228; 19, 912; *J.* 1884, 939; vgl. E. FISCHER, HIRSCHBERGER, *B.* 21, 1805). Aus d-Mannit bei Einw. von Bacterium aceti (Mycoderma aceti) (BROWN, *Soc.* 49, 183), sowie von Sorboseferment (Bacterium xylinum) (BROWN, *Soc.* 49, 435, 439; VINCENT, DELACHANAL, *C. r.* 125, 716; BERTRAND, *A. ch.* [8] 3, 228). Auch durch Vergärung des d-Mannits mit dem Bacillus subtilis (PÉRÉ, *C.* 1896 II, 711). — d-Glykose wird bei 4 Monate währender Einw. von Schwefelsäure (1 Volum konz. Schwefelsäure und 2 Volum Wasser) bei gewöhnlicher Temperatur zu 5—10% in d-Fructose verwandelt (OST, *Z. Ang.* 18, 1170). Durch verdünnte Alkalien [NH_3, $Ca(OH)_2$, MgO, Na_2CO_3, K_2CO_3] können d-Glykose, d-Mannose und d-Fructose ineinander übergeführt werden (vgl. S. 884, 906) (LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* 14, 203). — d-Fructose entsteht aus d-Glykoson durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure (E. FISCHER, *B.* 22, 94). Aus Isoglykosamin durch Einw. von salpetriger Säure (E. FISCHER, TAFEL, *B.* 20, 2570).

Darstellung. Aus Inulin: Man trägt 100 g Inulin (von 1% Aschegehalt) in 250 ccm Wasser, das 0,5 g HCl enthält, ein und erhitzt das Gemisch unter Umschütteln $^1/_2$ Stunde lang im siedenden Wasserbade. Man fügt dann 1,5 g $NaHCO_3$ hinzu, verdunstet erst bei 60° und dann über H_2SO_4 zum dicken Sirup, den man mit absolutem Alkohol auszieht. Nach 24 Stunden gießt man die alkoholische Lösung von den ausgeschiedenen Sirupen ab und läßt sie nach dem Einrühren einiger Fructosekrystalle 3—4 Tage stehen. Die auskrystallisierte Masse wird noch einmal durch Lösen in absolutem Alkohol und Einrühren einiger Fructosekrystalle umkrystallisiert und ist dann weiß und rein (OST, *Fr.* 29, 648; vgl. JUNGFLEISCH, LEFRANC, *C. r.* 93, 547; Jahresbericht über die Fortschritte der Tierchemie 1887, 67; P. LEHMANN, Jahresbericht über die Fortschritte der Tierchemie 1884, 532; HÖNIG, SCHUBERT, *M.* 8, 554; HERZFELD, *A.* 244, 277; HÖNIG, JESSER, *M.* 9, 562; WOHL, *B.* 23, 2108). Technische Gewinnung aus inulinhaltigen Materialien (Zichorienwurzeln oder Dahliaknollen): NICOLAI, D. R. P. 143540; *C.* 1903 II, 538; STEIN, *Ch. Z.* 32, 426; *Z. Ang.* 21, 1064. — Aus Invertzucker — dem bei der Hydrolyse des Rohrzuckers entstehenden Gemisch gleicher Mengen von d-Glykose und d-Fructose — unter Benutzung der Fähigkeit der Fructose, mit Kalk eine unlösliche Verbindung zu bilden: Man löst 10 Tle. Invertzucker in 100 Tln. Wasser und setzt allmählich unter Eiskühlung 6 Tle. gepulvertes Calciumhydroxyd hinzu. Den ausgeschiedenen Niederschlag preßt man ab, rührt wiederholt mit Wasser an und preßt ab, worauf man die wieder mit Wasser verrührte Masse mit Kohlensäure, Schwefelsäure oder Oxalsäure zerlegt, filtriert und die Flüssigkeit im Vakuum zum Sirup eindampft (DUBRUNFAUT, *Bl.* [2] 13, 350; JUNGFLEISCH, LEFRANC, *C. r.* 93, 548); auch kann man die wäßr. d-Fructoselösung derart konzentrieren, daß man das Wasser durch Ausfrieren zum größten Teile entfernt und dann erst im Vakuum eindampft (GIRARD, *Bl.* [2] 33, 156). Der erhaltene Sirup wird zur Krystallisation gebracht, indem man ihn mit kaltem absolutem Alkohol behandelt oder in heißem absolutem Alkohol löst und stehen läßt (JUNGFLEISCH, LEFRANC, *C. r.* 93, 549). Invertierte Melasse wird nach dem Verfahren von DUBRUNFAUT (s. o.) mit Kalk behandelt, der ausfallende Fructosekalk wird mit Kohlensäure unter Druck und unter Kühlung mit Eiswasser zerlegt und die Fructoselösung bei Gegenwart von etwas freier Säure im Vakuum eingedampft (Chem. Fabrik auf Aktien [SCHERING], D. R. P. 76627; *B.* 28, Ref. 46).

Physikalische Eigenschaften.

Fructose krystallisiert aus einer Lösung in absolutem Alkohol in wasserfreien, gut ausgebildeten, wenig hygroskopischen, rhombischen (SCHUSTER, *M.* 8, 555) Prismen. Aus konz. wäßr. Lösung scheiden sich mikroskopische Nadeln mit $^1/_2$ H_2O ab; das Krystallwasser entweicht bei 2-stündigem Erhitzen im Vakuum auf 100° (HÖNIG, JESSER, *M.* 9, 563). d-Fructose schmeckt süßer als d-Glykose und ebenso süß wie Rohrzucker (DUBRUNFAUT, *C. r.* 69, 1368; *Bl.* [2] 13, 351). F: 95—105° (JUNGFLEISCH, LEFRANC, *C. r.* 93, 549; OST, *Fr.* 29, 648). Wasserfreie Fructose zeigt $D^{17,5}$: 1,6691 (HÖNIG, JESSER, *M.* 9, 575); D^0: 1,555 (PIONCHON, *C. r.* 124, 1523).

Fructose ist in Wasser leicht löslich. Hydratbildung in wäßr. Lösung: JONES, GETMAN, *Am.* 32, 323.

Spez. Gew. der wäßr. Lösung (OST, *B.* 24, 1638):

Prozente wasserfreier d-Fructose	D_4^{20}	Prozente wasserfreier d-Fructose	D_4^{20}	Prozente wasserfreier d-Fructose	D_4^{20}
1,0100	1,0021	4,9575	1,0178	10,5198	1,0405
1,0324	1,0022	4,9710	1,0178	18,5161	1,0748
1,9949	1,0062	7,8051	1,0295	20,2638	1,0821
2,0263	1,0062	8,9724	1,0341	29,7995	1,1263
4,9395	1,0177	9,8195	1,0379	30,1157	1,1279

(Vgl. auch Herzfeld, *A.* **244**, 285; Hönig, Jesser, *M.* **9**, 575).

Brechungsvermögen wäßr. Fructoselösungen: Stolle, *C.* **1901** I, 1214.

Fructose ist in Alkohol leichter löslich als Glykose; 1 Tl. der wasserfreien d-Fructose löst sich bei 17—18° in 11,8 Tln. absolutem Alkohol (Winter, *A.* **244**, 312). Auch in einem Alkohol-Äther-Gemisch ist Fructose beträchtlich löslich (vgl. E. O. v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl. [Braunschweig 1904], S. 819). Fructose ist in Aceton viel leichter löslich als Glykose (Beckmann, *Fr.* **35**, 266). Die gesättigte Lösung von Fructose in Pyridin enthält bei 26° in 100 Tln. Lösung 18,49 Tle. Fructose (Holty, *C.* **1906** I, 917).

d-Fructose zeigt in wäßr. Lösung schwache Mutarotation. 6 Minuten nach der Auflösung zeigt eine Lösung von 1,9974 g d-Fructose auf 20 ccm die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20}$: —104,02° (Parcus, Tollens, *A.* **257**, 166). Das Drehungsvermögen sinkt rasch und erreicht nach ca. 35 Minuten den konstanten Endwert $[\alpha]_D^{20}$: —92,09° (P., T., *A.* **257**, 166). Nach J. Meyer (*Ph. Ch.* **62**, 76) ist der Endwert $[\alpha]_D^{20}$: —91,58° (c = 8,7635). Nach Ost (*B.* **24**, 1638) ist der Endwert $[\alpha]_D^{20}$: —93,0° (für c = 10,9459). Erklärung der Mutarotation der d-Fructose durch Annahme der Existenz zweier Modifikationen: J. Meyer, *Ph. Ch.* **62**, 75; Hudson, *Am. Soc.* **31**, 77. Über den zeitlichen Verlauf der Drehungsänderung vgl.: Parcus, Tollens, *A.* **257**, 166; Osaka, *Ph. Ch.* **35**, 667. Umwandlungswärme für den Übergang der mutarotatorischen in die in Lösungen stabile Modifikation: Brown, Pickering, *Soc.* **71**, 768, 783. Die Mutarotation wird durch Säuren beschleunigt, durch Sodalösung fast momentan vollendet (Hudson, *Am. Soc.* **30**, 1569, 1578). Der Drehungswert nimmt mit steigender Temperatur beträchtlich ab (Dubrunfaut, *C. r.* **42**, 901); für 1° C nimmt die Drehung (für 9—23,5%ige Lösungen) um 0,681° ab (Hönig, Jesser, *M.* **9**, 569). Steigende Konzentration erhöht den Drehungsendwert. Für Konzentrationen (p) von 3—30% ist $[\alpha]_D^{20}$: —(91,90 + 0,111·p) (Ost, *B.* **24**, 1638). Bezeichnet man die Prozentmenge des vorhandenen Lösungsmittels mit q, so ist für die wäßr. Lösung $[\alpha]_D^{20}$: —113,9635+0,25831·q (Hönig, Jesser, *M.* **9**, 570). Bezeichnet t die Temperatur, p die in 100 ccm wäßr. Lösung enthaltene Menge d-Fructose, so ist für Temperaturen zwischen 0° und 40° und für Konzentrationen unterhalb 40% $[\alpha]_D$: —[101,38—0,56 t + 0,108 (p—10)] (Jungfleisch, Grimbert, *C. r.* **107**, 390). Beeinflussung des Drehungsendwertes durch Zusatz verschiedener Verbindungen: Pellet, *C.* **1905** II, 712; Rimbach, Weber, *Ph. Ch.* **51**, 473; Grossmann, *B.* **38**, 1715; *C.* **1905** II, 1237, 1624; **1907** I, 25. Das Drehungsvermögen der d-Fructose in Pyridin ist größer als das in Wasser (Holty, *C.* **1906** I, 917). In verflüssigtem NH_3 zeigt d-Fructose keine meßbare Drehung (Sherry, *C.* **1908** I, 200). — Absorption der Fructose im Infrarot: Coblentz, *C.* **1907** I, 603.

Gefrierpunktserniedrigung der wäßr. Lösung von d-Fructose: Abegg, *Ph. Ch.* **15**, 226; Loomis, *Ph. Ch.* **37**, 414.

Molekulare Verbrennungswärme: 675,9 Cal. (Stohmann, Langbein, *J. pr.* [2] **45**, 311).

Magnetische Drehung: Perkin, *Soc.* **81**, 189.

Einfluß auf die Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat: Cohen, *Ph. Ch.* **37**, 79.

Chemisches Verhalten.

Fructose zersetzt sich schon beim Erhitzen auf 100° unter Abspaltung von Wasser (Jungfleisch, Lefranc, *C. r.* **93**, 549). Erhitzt man Fructose auf 140—160°, bis 1 Mol.-Gew. Wasser abgegeben worden ist, so erhält man Lävulosan $C_6H_{10}O_5$ (s. S. 925) (Hönig, Schubert. *M.* **8**, 545).

Einw. des elektrischen Gleichstromes auf wäßr. Fructoselösung: Neuberg, *Bio. Z.* **17**, 275.

Fructose oxydiert sich spontan in alkalischer Lösung rasch; in saurer oder neutraler Lösung oxydiert sie sich nicht (Mathews, *C.* **1909** I, 1645). In einer alkalischen Lösung von d-Fructose entsteht unter Einw. des Sonnenlichts l-Milchsäure (Duclaux, *C.* **1894** I, 169). Bei der Oxydation der Fructose mit Brom in wäßr. Lösung entsteht d-Erythronsäure (Börnstein, Herzfeld, *B.* **18**, 3354; Hönig, *B.* **19**, 171; Herzfeld, Winter, *B.* **19**, 390; Ruff, *B.* **32**, 3673). Fructose wird von Borax-Jodlösung bei 25° fast gar nicht angegriffen (Romijn, *Fr.* **36**, 354). Oxydiert man Fructose mit 1 Mol.-Gew. Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart einer Spur Ferrosulfat, so entstehen Glykoson (S. 932), Ameisensäure, Essigsäure und sehr wenig Tartronsäure (Cross, Bevan, Smith, *Soc.* **73**, 471; Morrell, Crofts, *Soc.* **75**, 789; vgl. Morrell, Bellars, *Soc.* **87**, 280); bei Anwendung von 4 Mol.-Gew. Wasserstoffsuperoxyd bilden sich Glykolsäure, Glyoxylsäure, Oxalsäure und Trioxybuttersäure (Morrell, Crofts, *Soc.* **83**, 1290). Bewirkt man die Oxydation der Fructose in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd oder durch Luftsauerstoff, so entstehen Ameisensäure, Glykolsäure und andere Produkte (Buchner, Meisenheimer, Schade, *B.* **39**, 4217; vgl.: Schade, *Ph. Ch.* **60**, 510; Meisenheimer, *B.* **41**, 1010 Anm. 1). Bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,2) entstehen Glykolsäure, viel Oxalsäure, Mesoweinsäure und amorphe Produkte, aber keine Zuckersäure (Unterschied von Glykose) (Kiliani, *B.* **14**, 2530; Smith, Tollens, *B.* **33**, 1284; vgl. Hornemann, *J.* **1863**, 381). Beim Kochen mit

Wasser und Kupferhydroxyd gibt Fructose dieselben Oxydationsprodukte wie Glykose (S. 883), wird aber viel rascher oxydiert (HABERMANN, HÖNIG, *M.* **3**, 665). Dieselben Produkte wie aus Glykose (S. 883) erhielt auch NEF (*A.* **357**, 259) bei der Oxydation mit Kupferhydroxyd in alkalischer Lösung. Mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung gibt Fructose keinen Niederschlag (Unterschied von d-Glykose) (GUIGNET, *C. r.* **109**, 529; SJOLLEMA, *Ch. Z.* **21**, 739). Ultraviolette Absorption der komplexen Kupfernatriumverbindung: BYK, *Ph. Ch.* **61**, 53. Oxydationsverlauf bei Einw. von wäßr. Kupferacetatlösung auf Fructose: MC LEOD, *Am.* **37**, 46. Bei der Oxydation mit Silberoxyd entstehen Glykolsäure, Oxalsäure und Kohlensäure (KILIANI, *A.* **205**, 181, 191; vgl. HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* **155**, 130); die Oxydation mit überschüssigem Silberoxyd in kalter verdünnter ätzalkalischer Lösung ergibt Ameisensäure, Oxalsäure und Kohlensäure (NEF, *A.* **357**, 289). Beim Erwärmen mit Quecksilberoxyd und Bariumhydroxyd entstehen Ameisensäure, Glykolsäure und d-Erythronsäure (BÖRNSTEIN, HERZFELD, *B.* **18**, 3354; RUFF, *B.* **32**, 3673; vgl. NEF, *A.* **357**, 289). Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Schwefelsäure entstehen Kohlensäure und Ameisensäure (PERDRIX, *Bl.* [3] **17**, 104; **23**, 645).

d-Fructose wird von Natriumamalgam zu annähernd gleichen Mengen d-Mannit und d-Sorbit reduziert (E. FISCHER, *B.* **23**, 3684).

Mit fuchsinschwefliger Säure gibt Fructose keine Färbung (VILLIERS, FAYOLLE, *Bl.* [3] **11**, 692, 817). Sie reagiert mit Hydroxylamin unter Bildung des Oxims $HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot OH$ (S. 927) (WOHL, *B.* **24**, 995), mit Hydrazinhydrat unter Bildung des Azins $\{HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_3\cdot C(CH_2\cdot OH):N-\}_2$ (S. 927) (DAVIDIS, *B.* **29**, 2309).

Beim Erhitzen von Fructose mit Wasser unter Druck auf 120° bilden sich etwas Kohlensäure, daneben Ameisensäure, Furfurol, eine Säure $C_6H_8O_5$, welche beim Erhitzen mit Schwefelsäure in Lävulinsäure und Kohlensäure zerfällt, und Huminsubstanzen (RAYMAN, ŠULC, *C.* **1895** II, 593; *Ph. Ch.* **21**, 490). Erhitzt man eine konz. Lösung von d-Fructose mit einer sehr geringen Menge Salzsäure im siedenden Wasserbade, so entsteht ein dextrinartiges Produkt, Lävulosin (S. 925), welches bei der Hydrolyse mit verd. Säuren wieder in d-Fructose übergeführt wird (WOHL, *B.* **23**, 2095). Beim Kochen von d-Fructose mit ca. 10%iger Salzsäure entstehen Lävulinsäure, Ameisensäure und Huminsubstanzen (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* **19**, 2572, 2849). Vorstellungen über den Reaktionsverlauf bei der Bildung von Lävulinsäure: ERLENMEYER jun., *J. pr.* [2] **71**, 382. Chlorwasserstoff in Äther erzeugt ω-Chlor-methylfurfurol (FENTON, GOSTLING, *Soc.* **79**, 808), analog HBr in Äther ω-Brom-methylfurfurol (FENTON, GOSTLING, *Soc.* **75**, 423; **79**, 361). Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entstehen Ameisensäure, Lävulinsäure und Huminstoffe (die Zersetzung erfolgt rascher als bei d-Glykose, und es bilden sich dabei größere Mengen Lävulinsäure und Huminstoffe) (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* **19**, 2572, 2847). In eiskalter konz. Schwefelsäure löst sich Fructose ohne Zers.; beim geringsten Erwärmen erfolgt aber vollständiger Zerfall unter Schwärzung (DAFERT; vgl. E. O. v. LIPPMANN, Die Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl. [Braunschweig 1904], S. 838). Mit Salpetersäure und Schwefelsäure bei 0° nitriert, liefert d-Fructose in geringer Menge ein öliges, wenig beständiges Produkt, bei 15° jedoch zwei gut charakterisierte Lävulosantrinitrate (S. 925) (WILL, LENZE, *B.* **31**, 76). Bindung von CO_2 in Gegenwart von $Ca(OH)_2$: SIEGFRIED, HOWWJANZ, *H.* **59**, 390. Fructose wird beim Erhitzen mit Oxalsäure unter Druck zu 20% in Oxymethylfurfurol $\begin{matrix} HC\text{——}CH \\ HO\cdot H_2C\cdot \ddot{C}\text{—}O\text{—}\ddot{C}\cdot CHO \end{matrix}$ verwandelt (LINTNER, DÜLL, *Ch. Z.* **19**, 166, 216; KIERMAYER, *Ch. Z.* **19**, 1003; VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *C.* **1909** I, 1509; vgl.: FENTON, ROBINSON, *Soc.* **95**, 1338; B., *C.* **1910** I, 539).

Unter dem Einfluß sehr verdünnter Alkalien erleidet d-Fructose eine Isomerisation, wobei d-Glykose, d-Mannose und wahrscheinlich zwei (bisher nicht rein erhaltene) Ketosen (Glutose und Pseudofructose) entstehen (LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* **14**, 208; *R.* **16**, 257, 275, 278); durch Erhitzen mit Wasser bei völligem Ausschluß von Alkali werden keine isomeren Zucker gebildet (L. DE B., v. E., *R.* **16**, 282). Bei stärkerer Einw. von Alkalien erfolgt Zersetzung unter Braunfärbung, welche jedoch bei genügender Luftzufuhr ausbleibt; der Einfluß des Luftsauerstoffs macht sich bei d-Fructose stärker als bei anderen Zuckern geltend; als Oxydationsprodukt wurde Ameisensäure nachgewiesen (FRAMM, *C.* **1896** II, 824). Bei der Zersetzung von Fructose durch annähernd normale Natronlauge bei Zimmertemperatur fanden sich nach monatelangem Stehen im Dunkeln ca. 50—60% dl-Milchsäure, 0,5—2% Ameisensäure, 30—50% eines Gemisches mehrwertiger Polyoxysäuren $(CH_2O)_x$, wobei x = 4 oder 5 oder 6 ist (unter ihnen Saccharinsäure) und wahrscheinlich je etwa 0,5% Alkohol und Kohlensäure (MEISENHEIMER, *B.* **41**, 1009). Fructose liefert beim Kochen mit Kalkhydrat und Wasser Saccharinsäure und eine geringe Menge Isosaccharinsäure (SCHEIBLER, *B.* **13**, 2212; vgl.: NEF, *A.* **357**, 215, 303; KILIANI, *B.* **41**, 166, 469). Bei 1-stündigem Erhitzen von Fructose (in 20%iger wäßr. Lösung) mit 10% ihres Gewichtes an Bleihydroxyd auf 100° erfolgt eine fast vollständige Umwandlung in Glutose (LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* **16**, 275). — Die Einw. von methylalkoholischem Ammoniak auf Fructose führt zu

Bis-[tetraoxybutyl]-pyrazin $C_{12}H_{20}O_8N_2$ (s. Syst. No. 3554) (LOBRY DE BRUYN, *R.* 18, 72; vgl. STOLTE, *B. Ph. P.* 11, 20). Bei der Einw. von Ammoniak in Gegenwart von Zinkhydroxyd, Cadmiumhydroxyd oder Alkalihydroxyd entsteht α-Methyl-imidazol (WINDAUS, *B.* 40, 800; KNOOP, WINDAUS, D. R. P. 183588; *C.* 1907 I, 1648). — In Gegenwart von Fructose wird Bleilösung durch überschüssige Sodalösung nicht gefällt; wie Blei verhalten sich die meisten anderen Schwermetalle (STERN, FRÄNKEL, *Z. Ang.* 1893, 579; BORNTRÄGER, *Z. Ang.* 1894, 521). Eine wäßr. d-Fructoselösung löst krystallisiertes Wismutnitrat in der Kälte klar auf (Unterschied von Glykose) (WINTER, *A.* 244, 325).

d-Fructose liefert bei Einw. von HCl-haltigem Methylalkohol ein Gemisch zweier stereoisomerer Methyl-d-fructoside (s. S. 923) (E. FISCHER, *B.* 28, 1160; PURDIE, PAUL, *Soc.* 91, 290). Durch Schmelzen von Fructose mit Polyoxymethylen und Behandeln der Schmelze mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure entsteht Dimethylenfructose $C_8H_{12}O_6$ (Syst. No. 3030) (LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* 22, 162). d-Fructose reagiert mit Chloral in Gegenwart von HCl unter Bildung von Fructochloralose (Syst. No. 2735) (HANRIOT, *C. r.* 128, 1129). Mit salzsäurehaltigem Aceton liefert d-Fructose α- und β-Fructosediaceton $C_{12}H_{20}O_6$ (s. Syst. No. 3030) (E. FISCHER, *B.* 28, 1164). Fructose verbindet sich mit Blausäure zu Fructosecarbonsäurenitril $HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(CN)\cdot CH_2\cdot OH$ (Syst. No. 265) (KILIANI, *B.* 18, 3068; 19, 221; 23, 449). Fructose bildet mit Guanidin die Verb. $3C_6H_{12}O_6+2CH_5N_3$ (s. bei Guanidin, Syst. No. 207); in wäßr. Lösung ist diese Verbindung großenteils dissoziiert, und die Fructose wird wie unter dem Einfluß von Alkali teilweise in Glykose und Mannose bis zum Eintritt eines Gleichgewichtes isomerisiert (MORRELL, BELLARS, *C.* 1905 II, 402; *Soc.* 91, 1011, 1021). Das einfache Phenylhydrazon der Fructose $C_6H_{12}O_5:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ konnte nur in Form additioneller Verbindungen mit Phenylhydrazin und mit Pyridin erhalten werden (AD. HOFMANN, *A.* 366, 294); mit schwach essigsaurer Lösung von Phenylhydrazin entsteht das d-Phenylglykosazon $C_{18}H_{22}O_4N_4$, welches mit dem aus d-Glykose und d-Mannose erhältlichen identisch ist (E. FISCHER, *B.* 17, 581; 20, 821). Über Einw. von asymm. Methylphenylhydrazin vgl. S. 923. Fructose reagiert nicht mit asymm. Benzyl-phenyl-hydrazin (AD. HOFMANN, *A.* 366, 301).

Enzymatische und biochemische Umwandlungen der Fructose.

d-Fructose unterliegt bei der Einw. von lebender Hefe oder von Zymase ebenso schnell und vollständig der alkoholischen Gärung wie d-Glykose (E. FISCHER, THIERFELDER, *B.* 27, 2034; BUCHNER, RAPP, *B.* 31, 1030; *B.* 33, 2091; SLATOR, *Soc.* 93, 219). Quantitativer Verlauf der Hefegärung: SLATOR, *Soc.* 89, 138. Die Anwesenheit von d-Fructose wirkt auf die Gärung von Mannose- oder Glykose-Lösungen durch Hefepreßsaft stark beschleunigend (HARDEN, YOUNG, *C.* 1909 II, 2027).

Auch der Milchsäuregärung, der Buttersäuregärung, der schleimigen Gärung und gewissen durch andere Spaltpilze hervorgerufenen Gärungen unterliegt die d-Fructose in analoger Weise wie die d-Glykose. Im Gegensatz zu d-Glykose wird d-Fructose nicht verändert durch Bacterium aceti (BROWN, *Soc.* 49, 185) und Bacterium xylinum (BROWN, *Soc.* 51, 643).

Eine spezifische Eigenschaft der d-Fructose ist die Bildung von Mannit durch die Vergärung mit dem „Mannitferment" (GAYON, DUBOURG, *C.* 1901 II, 648).

Ausführliche Angaben über Gärungen der d-Fructose findet man bei E. O. v. LIPPMANN, Die Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl. [Braunschweig 1904], S. 868 und 1905.

Analytisches.

Nachweis. Fructose zeigt viele der Reaktionen, welche bei dem Nachweis der Glykose (S. 887 ff.) aufgeführt worden sind (vgl. S. 887—889, No. 1, 2a, 5, 7b, 7c). Im folgenden wird deshalb nur mitgeteilt, was speziell für den Fructose-Nachweis von Belang ist.

Fructose reduziert alkalische Kupferlösungen schneller als alle anderen natürlichen Zuckerarten; darauf läßt sich eine Methode zum qualitativen Nachweis der Fructose gründen. Man löst 20—25 g der zu prüfenden Substanz in 150—200 ccm Wasser, fällt die Verunreinigungen durch tropfenweisen Zusatz von Bleiessig, filtriert, entfernt das Blei mit Natriumsulfat, bestimmt annähernd den Gehalt an reduzierendem Zucker, bringt die Lösung auf einen Gehalt von ungefähr 5% Zucker und prüft 1 ccm der Lösung mit 10 ccm einer Lösung, welche in 1 Liter 15 g krystallisierten Kupfervitriol $CuSO_4+5H_2O$, 100 g $KHCO_3$ und 140 g K_2CO_3 enthält; beim 1-stündigen Erwärmen auf 35° erfolgt Reduktion zu Kupferoxydul. Falls Pentosen gegenwärtig sind, läßt man die beiden Lösungen in der Kälte während $1^1/_2$ Stunden aufeinander einwirken (PIERAERTS, *C.* 1908 I, 1854; *Bl.* [4] 3, 982, 984). Sicherer ist die Prüfung der 5%ig. Zuckerlösung mit einer alkalischen Kupferoxyd-Glykokoll-Lösung, welche bereitet wird, indem man 12 g Glykokoll in warmem Wasser löst, 6 g Kupferhydroxyd zusetzt, $^1/_4$ Stunde im siedenden Wasserbade erwärmt, auf 60° abkühlt, 50 g Na_2CO_3 zusetzt und auf 1 Liter einstellt; eine 5%ige Lösung von Fructose reduziert diese Lösung

in der Kälte binnen 4 Stunden, während alle anderen Zucker binnen 24 Stunden keine Wirkung zeigen (PIERAERTS, *C.* **1908** I, 1854; *Bl.* [4] 3, 981, 983).

Versuche zur Unterscheidung der Fructose von anderen Zuckerarten durch die Blaufärbung, welche beim Erwärmen mit einer Lösung von Ammonmolybdat eintritt: GAWALOWSKI, *Fr.* 38, 26; PINOFF, *B.* 38, 3317; SCHOORL, VAN KALMTHOUT, *B.* 39, 284.

Mit Methylphenylhydrazin reagiert Fructose schneller als Glykose und unter Bildung einer größeren Menge von Methylphenylosazon. Über Versuche, auf Grund dieses Verhaltens Fructose durch Methylphenylhydrazin nachzuweisen, vgl.: NEUBERG, *B.* 35, 960; *H.* 36, 231; OFNER, *H.* 45, 359; *M.* 26, 1170; OST, *Z. Ang.* 18, 1173.

Fructose läßt sich von Glykose, Galaktose und Arabinose in Form ihres leicht löslichen β-Naphthylhydrazons trennen (HILGER, ROTHENFUSZER, *B.* 35, 4444).

Zur Trennung der Fructose von Glykose kann man die Eigenschaft der letzteren, mit Benzidin eine in kaltem Alkohol schwer lösliche, krystallisierte Verbindung zu geben, benutzen. Man behandelt ein alkoholisches Gemisch beider Zucker mit Benzidin in der Wärme, engt ein, filtriert vom ausgefallenen Diglykosebenzidid, fällt überschüssiges Benzidin mit Schwefelsäure und filtriert. Dieses Verfahren ist auch für den Harn verwendbar (ADLER, *B.* 42, 1743).

Aus nicht zu verdünnter Lösung läßt sich Fructose als schwer lösliches Calciumfructosat abscheiden und dadurch nachweisen. In die abgekühlte ca. 10%ige wäßr. Lösung von Fructose bringt man auf 10 Tl. Zucker ca. 6 Tle. Kalkhydrat, schüttelt, saugt das abgeschiedene Calciumfructosat ab, zerlegt durch Oxalsäure, dampft bei 50—60° ein und scheidet Fructose durch Lösen in wenig Methylalkohol, Versetzen mit Äther und Impfen mit einem Fructosekrystall krystallinisch ab (OST, *Z. Ang.* 18, 1170).

Zur Identifizierung der Fructose empfehlen E. FISCHER, TAFEL, *B.* 20, 2570 die Darstellung des Cyanhydrins. 1 g des mit 5 Tropfen Wasser versetzten Zuckers wird mit 1 ccm wasserfreier Blausäure übergossen, 3 Tage unter Umschütteln stehen gelassen und mit einigen Kubikzentimetern Alkohol vermischt; innerhalb 12 Stunden erstarrt die Masse zu einem Krystallbrei vom Schmelzpunkt 117°.

Da Fructose durch starke Säuren leicht zersetzt wird, so kann man sie und andere Zucker, die Fructose enthalten, (wie Rohrzucker), von Glykose, Galaktose und Milchzucker schnell unterscheiden, indem man in die kalte Zuckerlösung im Reagensglas einige Kubikzentimeter konz. Schwefelsäure langsam am Rande einfließen läßt, so daß sich die Flüssigkeiten nicht mischen; bei Gegenwart von Fructose und Rohrzucker färbt sich die Berührungszone braun (TOLLENS in ABDERHALDENS Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II [Berlin und Wien 1910], S. 92).

Eine für Ketosen charakteristische Reaktion ist die auf der Bildung von Brommethylfurfurol beruhende Purpurrotfärbung bei der Einw. ätherischer Bromwasserstoffsäure (FENTON, GOSTLING, *Soc.* 73, 557; 75, 423).

Zur Unterscheidung der Fructose und anderer Ketosen von Aldosen eignet sich auch die Oxydation mit Brom, bei welcher nur die Aldosen der Oxydation anheimfallen. Man löst gegen 0,05 g Zucker in 1 ccm Wasser, fügt ca. 4 Tropfen Brom hinzu und läßt bei gewöhnlicher Temperatur stehen; nach 5 Tagen verjagt man das noch vorhandene Brom durch Aufkochen. Falls dann die Lösung ihr Drehungs- und Reduktionsvermögen behalten hat, so ist Fructose (oder eine andere Ketose) vorhanden (BERTRAND, *C. r.* 149, 225).

Als eine für Ketosen charakteristische Reaktion wurde die von SELIWANOW (*B.* 20, 181; *C.* **1891** I, 55) angegebene Rotfärbung beim Erwärmen mit Resorcin und Salzsäure betrachtet (vgl. NEUBERG, *H.* 31, 566; NEUBERG, STRAUSS, *H.* 36, 228). Bei starker Konzentration der Salzsäure zeigen indessen auch Aldosen die Reaktion, wenn auch in geringerer Intensität (OFNER, *M.* 25, 615; vgl.: PIERAERTS, *Bl.* [4] 5, 248; *C.* **1909** I, 1270; OECHSNER DE CONINCK, *Bl.* [4] 5, 569). Zur Prüfung auf Fructose neben Aldosen empfiehlt deswegen OFNER (*M.* 25, 614) den Salzsäuregehalt der Reaktionsflüssigkeit nicht über 12% steigen zu lassen. Man erhitzt eine kleine Menge Zucker mit wenig Resorcin und 3—4 ccm 12%iger Salzsäure höchstens 20 Sekunden; bei Gegenwart von Fructose tritt sofort eine tiefrote Färbung und starke Trübung ein. Ist die Probe mit Harn anzustellen, so vermischt man die angewandte Harnmenge mit soviel konz. Salzsäure, daß die Flüssigkeit 12% HCl enthält und erhitzt in der angegebenen Weise. — Die Anwesenheit von Nitriten im Harn bewirkt eine Störung der Reaktion insofern, als sie auch bei Abwesenheit von Zuckern eine Rotfärbung eintreten lassen (R. und O. ADLER, *H.* 41, 206; BORCHARDT, *H.* 55, 243). Nach JOLLES (*Ar.* 244, 545) können auch hochkonzentrierte urobilinreiche Harne bei der SELIWANOWschen Reaktion die Anwesenheit von Fructose vortäuschen. — Versuche zur Verbesserung der SELIWANOWschen Reaktion: ROSIN, *H.* 38, 555 (vgl. dagegen: BORCHARDT, *H.* 55, 246; VOIT, *H.* 58, 123); PINOFF, *B.* 38, 3314 (vgl. dagegen: SCHOORL, VAN KALMTHOUT, *B.* 39, 282; PIERAERTS, *Bl.* [4] 5, 250); BORCHARDT, *H.* 55, 248; 60, 411 (vgl. dagegen: VOIT, *H.* 58, 125; 61, 92; MALFATTI, *H.* 58, 545). — Nach VILLE, DERRIEN (*Bl.* [4] 5, 899) und FENTON,

Robinson (*Soc.* **95**, 1338) ist anzunehmen, daß sich bei der Seliwanowschen Reaktion intermediär Oxymethylfurfurol $\begin{array}{c} HC{-}{-}{-}CH \\ HO\cdot CH_2\cdot \ddot{C}{-}O{-}\ddot{C}\cdot CHO \end{array}$ bildet, welches mit Resorcin eine rote Verbindung liefert.

Beim Erwärmen mit Naphthoresorcin und Salzsäure [1 Volum Salzsäure (D: 1.19) und 1 Volum Wasser] geben Fructose und andere Ketosen eine purpurrote Lösung. Beim Kochen erfolgt Trübung und Huminabscheidung (Tollens, Rorive, *B.* **41**, 1785; *C.* **1908** II, 447).

Fructose und fructosehaltige Kohlenhydrate kann man nach Pinoff (*B.* **38**, 3313) durch folgende Reaktion von anderen Zuckern unterscheiden. Man versetzt 0,05 g Substanz mit 10 ccm eines Gemisches von 750 ccm 96%igem Alkohol und 200 ccm konz. Schwefelsäure, fügt 0,2 ccm einer Lösung von 5 g β-Naphthol in 100 ccm 96%igem Alkohol hinzu und erhitzt im 95—98° warmen Wasserbade. Bei Anwesenheit von Fructose, Saccharose oder Raffinose tritt binnen 4 Minuten eine rotbraune Farbe auf. Nach Schoorl, van Kalmthout (*B.* **39**, 284) besitzt diese Reaktion keine Vorteile gegenüber der Seliwanowschen Reaktion.

Zur Unterscheidung von nicht fructosehaltigen Kohlenhydraten wurden ferner vorgeschlagen die himbeerrote Färbung, welche Fructose beim Schütteln mit Salzsäure und Sesamöl gibt (Gawalowski, *Fr.* **38**, 26; Fleig, *Bl.* [4] **3**, 993) und die rote Färbung bei der Einwirkung von Vanillin und Salzsäure (Rosenthaler, *Fr.* **44**, 292).

Unterscheidung der Fructose von anderen vergärbaren Zuckerarten: nur aus der d-Fructose erzeugt das „Mannitferment" Mannit, während aus anderen Zuckerarten Alkohol, Kohlensäure, Glycerin und Bernsteinsäure erhalten werden (Gayon, Dubourg, *C.* **1901** II, 648).

Quantitative Bestimmung der Fructose. Wie für den Nachweis der Fructose kann auch für deren quantitative Bestimmung auf das bei Glykose Gesagte verwiesen werden. Im folgenden wird daher nur das speziell für Fructose Geltende angeführt.

Das Reduktionsvermögen der Fructose gegenüber Fehlingscher Lösung wurde von Soxhlet (*J. pr.* [2] **21**, 290) ermittelt. Arbeitet man mit der S. 890 gekennzeichneten Fehlingschen Lösung, so reduziert 0,5 g Fructose in 1%iger wäßr. Lösung 97,2 ccm unverdünnter Fehlingscher Lösung und 0,5 g Fructose in 1%iger wäßr. Lösung 93,0 ccm Fehlingscher Lösung, zu welcher 4 Volume Wasser gesetzt worden sind; oder anders ausgedrückt: es reduziert 1 Mol. Fructose 4,86 Mol. Kupferoxyd aus unverdünnter Fehlingscher Lösung und 4,65 Mol. Kupferoxyd bei Anwendung von mit 4 Volumen Wasser verdünnter Fehlingscher Lösung.

Abhängigkeit der Resultate bei der Bestimmung von Fructose nach der Methode von Causse und Bonnans (S. 890) von der Dauer der Bestimmung: Maillard, *C.* **1909** II, 1822.

Bei der Bestimmung der Fructose nach der Methode von Allihn (S. 891) ist, wenn y die Menge des gefundenen Kupfers, x die Menge der vorhandenen Fructose bedeutet, $y = -5{,}372 + 1{,}91856\cdot x - 0{,}0007605\cdot x^2$ (Hönig, Jesser, *M.* **9**, 573). Tabellen zur Ermittelung des Fructosegehaltes aus dem Gewicht des erhaltenen Kupfers: H., J., *M.* **9**, 574.

Tabelle über das Reduktionsvermögen der Fructose für die Bestimmung nach der Methode von Brown, Morris, Millar (S. 891): Br., Mo., Mi., *Soc.* **71**, 280.

Tabellen zur Berechnung der Fructosemenge aus derjenigen des gefundenen Kupfers bei der Bestimmung nach der Methode von Kjeldahl (S. 891): Kj., *Fr.* **35**, 348; Woy, *C.* **1897** II, 986.

Tabelle zur Ermittelung der Fructosemenge aus dem gefundenen Kupfer bei der Bestimmung nach der Methode von Ost (S. 892): Ost, *Ch. Z.* **19**, 1785.

Verhalten der Fructose gegen die Knappsche und Sachssesche alkalische Quecksilberoxydsalz-Lösung (S. 892): Soxhlet, *J. pr.* [2] **21**, 312.

Über die Abscheidung von Fructose als Calciumfructosat vgl. oben bei Darstellung der Fructose, S. 919.

Versuche zur Bestimmung von Fructose neben Glykose auf Grund der leichteren Zerstörung der Fructose durch Salzsäure: Sieben, *Fr.* **24**, 137; vgl. indessen E. O. v. Lippmann, Die Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl. [Braunschweig 1904], S. 896.

Formeln für die Beziehung zwischen Gehalt und optischer Rotation wäßr. d-Fructose-Lösungen bei 20° s. S. 920. — Bei der Klärung einer auf Fructose zu prüfenden Flüssigkeit durch Bleiessig ist zu berücksichtigen, daß der entstehende Bleiniederschlag die Fructose teilweise mit niederreißt (A. und R. Adler, *B.* **38**, 1165; *C.* **1905** II, 1528; Prinsen-Geerligs, *C.* **1908** II, 1538; Bryan, *C.* **1909** I, 690). Bei Verwendung von neutralem Bleiacetat wird nach Jolles (*Ar.* **244**, 549) keine Fructose mitausgefällt. — Über die Berechnung bei der polarimetrischen Analyse eines Gemisches von Glykose, Fructose und

Saccharose vgl.: Buisson, *Bull. de l'Assoc. d. Chim. d. Sucr. et Dist.* **21**, 499, 1233; *C.* **1904** II, 618; Remy, *C.* **1904** I, 1672; II, 1259; Lindet, *C.* **1905** I, 963; Pellet, *C.* **1905** I, 1572; Dupont, *C.* **1905** I, 1573.

Bestimmung des Gehaltes wäßr. Fructose-Lösungen aus ihrem spezifischen Gewichte: Brown, Morris, Millar, *Soc.* **71**, 277.

Bestimmung des Gehaltes wäßr. Fructose-Lösungen aus ihrem Brechungsvermögen: Stolle; vgl. E. O. v. Lippmann, Die Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl. [Braunschweig 1904], S. 890.

Salzartige Metallverbindungen der d-Fructose.

Natriumfructosat $NaC_6H_{11}O_6$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Fructoselösung mit Natriumalkoholat (Hönig, Rosenfeld, *B.* **12**, 46). Zerfließlich. Fast unlöslich in absolutem Alkohol. Spaltet beim Erhitzen auf 100° 1 Mol. Wasser ab.

Calciumfructosat $C_6H_{12}O_6+Ca(OH)_2+aq$. *B.* Man schüttelt 12—15 g gepulverten Kalkhydrats mit $^1/_2$ Liter einer Lösung von Invertzucker (spez. Gew.: 1,035) bei 20—25°, filtriert rasch in einen durch Eis gekühlten Kolben (Péligot, *C. r.* **90**, 153; *Bl.* [2] **36**, 224). Eine 5%ige wäßr. Fructoselösung, bei Zimmertemperatur mit etwas mehr als der berechneten Menge Kalk versetzt, gibt nach Durchrühren, Abfiltrieren des ungelösten Kalks und Abkühlen auf 0° nach 12-stündigem Stehen eine krystallinische Ausscheidung des Calciumfructosats (Winter, *A.* **244**, 315). Das aus verdünnter Fructoselösung dargestellte Salz bildet weiße seideglänzende Nadeln, welche wahrscheinlich $5H_2O$ enthalten (Winter, *A.* **244**, 317). Bei längerem Trocknen über Schwefelsäure verliert diese Verbindung wachsende Mengen Wasser, nimmt nach etwa 2 Tagen eine kanariengelbe Farbe an und entspricht schließlich der Formel $C_6H_{12}O_6+Ca(OH)_2+{}^1/_2H_2O$ (W., *A.* **244**, 319). Löst sich in einem Gemisch von gleichen Volumen Glycerin und Wasser (W.). 1 Tl. Calciumfructosat löst sich bei 17° in 118 Tln. Wasser (W.). — $2C_6H_{12}O_6+CaCl_2+2H_2O$. *B.* Beim Eindampfen der wäßr. Lösung der Komponenten (Tollens, Smith, *B.* **33**, 1280) Krystalle. — $C_6H_{12}O_6+CaBr_2+4H_2O$. Krystallinische Masse. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther (T., S.). — $2C_6H_{12}O_6+CaI_2+2H_2O$. An der Luft zerfließliche Krystallmasse (T., S.). — $2C_6H_{12}O_6+SrCl_2+3H_2O$. Krystalle (T., S.). — $2C_6H_{12}O_6+SrBr_2+3H_2O$. Durchsichtige luftbeständige Tafeln (T., S.). — $3C_6H_{12}O_6+2SrI_2+4H_2O$. Harte Krystallmasse (T., S.). — $2C_6H_{12}O_6+BaI_2+2H_2O$. Krystalle, die an der Luft zerfließen (T., S.).

Bleifructosat $C_6H_{12}O_6+2Pb(OH)_2$. *B.* Beim Hinzufügen von ammoniakalischem Bleiessig zu einer wäßr. Fructoselösung oder beim Lösen von Bleihydroxyd in einer wäßr. Fructoselösung und Fällen mit absolutem Alkohol (Winter, *A.* **244**, 320). Dunkelgelber Niederschlag. — $C_6H_{12}O_6+2PbCl_2$. *B.* Man löst Bleichlorid in 40%iger Fructoselösung und fällt mit Alkohol (W., *A.* **244**, 323). Hellbrauner Niederschlag. — $C_6H_{12}O_6+3Pb(NO_3)_2$. *B.* Man löst Bleinitrat in konz. Fructoselösung und fällt mit Alkohol (W., *A.* **244**, 323). Flockiger Niederschlag.

Umwandlungsprodukte der Fructose von unbekannter Konstitution.

Lävulosan von Gélis $C_6H_{10}O_5$. *B.* Entsteht neben d-Glykose bei raschem Erhitzen von Rohrzucker auf 160° (Gélis, *J.* **1859**, 547). Löst man das geschmolzene Produkt in Wasser, so wird durch Hefe nur die Glykose in Gärung versetzt und das Lävulosan bleibt unverändert zurück. — Amorph. Schwach rechtsdrehend. — Geht beim Kochen mit Wasser, rascher mit verdünnten Säuren in Fructose über (G.). Liefert bei der Nitrierung zwei isomere Trinitrate (Will, Lenze, *B.* **31**, 79).

Lävulosantrinitrate $C_6H_7O_{11}N_3 = C_6H_7O_5(NO_2)_3$. *B.* Beim Eintropfenlassen konz. Schwefelsäure in die Lösung von d-Fructose oder von Lävulosan in konz. Salpetersäure bei 15° (Will, Lenze, *B.* **31**, 77). — α-Verbindung. Glänzende, schnell verwitternde Nadeln aus Alkohol. F: 137—139°. Zersetzt sich bei 145°. Bei 50° sehr beständig. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Methylalkohol, Aceton und Eisessig. $[\alpha]_D^{?}$: +62° in 1%iger methylalkoholischer Lösung. — β-Verbindung. Weiße kugelige Aggregate. F: 48—52°. Zersetzt sich bei 135°; bei 50° nicht ganz so haltbar, wie die α-Verbindung. Leicht löslich, auch in kaltem Alkohol. $[\alpha]_D^{?}$: +20° in 5%iger alkoholischer Lösung.

Lävulosan von Hönig, Schubert. *B.* Man erhitzt Fructose im Vakuum auf 140—160°, kocht die entstandene Masse mit Alkohol aus, filtriert heiß, läßt die alkoholische Lösung erkalten und filtriert die gebildete Ausscheidung ab (Hönig, Schubert, *M.* **8**, 545). — Amorph. Inaktiv.

Synthetisches Lävulin (Fructosin, Lävulosin). *B.* Man erhitzt 3,425 g d-Fructose mit 0,25 ccm 0,136%iger Salzsäure während 1 Stunde im siedenden Wasserbade und löst dann in $12^1/_2$ ccm Alkohol; nach 12 Stunden filtriert man die entstandene Ausscheidung ab (Wohl, *B.* **23**, 2095). — Weiße hygroskopische Masse. Die wäßr. Lösung zeigt Linksdrehung. — Bildet in verd. Lösung mit Säuren wieder d-Fructose.

d-Fructosetetraschwefelsäure $C_6H_{12}O_{18}S_4 = C_6H_8O_6(SO_3H)_4$. *B.* Beim Lösen von Inulin in SO_3HCl (CLAESSON, *J. pr.* [2] **20**, 27). — Die freie Säure ist sehr unbeständig und zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in H_2SO_4 und Lävulose. Das Bariumsalz dreht in wäßr. Lösung nach rechts.

Funktionelle Derivate der Fructose.

Monomethyl-d-fructose $C_7H_{14}O_6 = H_3C\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei der Hydrolyse von Monomethyl-α-fructose-diaceton in wäßr.-alkoh. Salzsäure (IRVINE, HYND, *Soc.* **95**, 1224). — Krystalle (aus einem Gemisch von Essigester und wenig Methylalkohol). F: 122—123°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol. Zeigt Mutarotation infolge teilweiser Umlagerung in eine stereoisomere Verbindung. In 1%iger wäßr. Lösung ist der Anfangswert der optischen Drehung $[\alpha]_D^{20}$: —70,5°, der Endwert $[\alpha]_D^{20}$: —52°; in 1%iger methylalkoholischer Lösung ist der Anfangswert $[\alpha]_D^{20}$: —74,1°, der Endwert $[\alpha]_D^{20}$: —22°. — Geht auch beim Schmelzen z. T. in die stereoisomere Verbindung über. Reduziert FEHLINGsche Lösung bei schwachem Erwärmen. Bei der Oxydation mit Bromwasser entsteht α.β-Dioxy-γ-methoxybuttersäure. Methylalkoholische Salzsäure erzeugt ein Gemisch von stereoisomeren Monomethylmethylfructosiden; analog entsteht mit HCl-haltigem Aceton ein Gemisch zweier stereoisomerer Formen des Monomethylfructosediacetons. Mit Phenylhydrazin entsteht Monomethylglykosazon.

Tetramethyl-d-fructose $C_{10}H_{20}O_6 = H_3C\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Gemisch der stereoisomeren Tetramethylmethyl-d-fructoside (s. u.) beim Erhitzen mit verd. Salzsäure (PURDIE, PAUL, *Soc.* **91**, 294; IRVINE, HYND, *Soc.* **95**, 1227).

Existiert in zwei mutarotatorischen Modifikationen (α- und β-Form), die analog der α- und β-Glykose (s. S. 880) zu deuten sind (PURDIE, PAUL, *Soc.* **91**, 296). — Die α-Form scheidet sich aus dem sirupösen Gemisch der stereoisomeren Tetramethyl-d-fructosen krystallinisch ab (PURDIE, PAUL, *Soc.* **91**, 295; IRVINE, HYND, *Soc.* **95**, 1228). Platten (aus Petroläther). F: 98—99°. Sehr leicht löslich in Wasser und den organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. Die Drehung in 5%iger wäßr. Lösung zeigt den Anfangswert $[\alpha]_D^{20}$: —124,7°; das Drehungsvermögen sinkt rasch und erreicht nach 2 Stunden den konstanten (dem Gleichgewicht von α- und β-Form entsprechenden) Endwert $[\alpha]_D^{20}$: —121,3°. In 5%iger alkoholischer Lösung ist die Anfangsdrehung $[\alpha]_D^{20}$: —94,2°, die Enddrehung $[\alpha]_D^{20}$: —86,7° (PURDIE, PAUL, *Soc.* **91**, 296). — Erhitzt man die krystallisierte α-Tetramethylfructose 2 Stunden lang auf 115—120° und kühlt ab, so erhält man ein Gemisch beider Modifikationen, welches in 5%iger wäßr. Lösung die Anfangsdrehung $[\alpha]_D^{20}$: —112,4°, in 5%iger alkoholischer Lösung die Anfangsdrehung $[\alpha]_D^{20}$: —70,9° zeigt und die Endwerte, wie oben angegeben, erreicht (P., P.). — Tetramethyl-d-fructose reduziert FEHLINGsche Lösung bei schwachem Erhitzen (P., P.).

Methyl-d-fructosid $C_7H_{14}O_6 = HO\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$ (Ringschluß über O)

(Gemisch von zwei Stereoisomeren: α- und β-Methylfructosid). *B.* Aus Fructose mit HCl-haltigem Methylalkohol bei 35° (E. FISCHER, *B* **28**, 1160). — Sirup. — Liefert bei der Methylierung mit Methyljodid und Silberoxyd ein Gemisch von stereoisomeren Tetramethylmethyl-d-fructosiden (PURDIE, PAUL, *Soc.* **91**, 293). Methyl-d-fructosid wird nach E. FISCHER (*B.* **27**, 3483; **28**, 1161) durch ein Enzym, welches sich im Hefeninfus befindet, partiell unter Bildung von Fructose gespalten. Nach POTTEVIN (*C. r.* **136**, 170) sind Schizo-Saccharomyces octosporus, Mucor alternans und Mucor mucedo ohne Einw. auf das Methylfructosid.

Monomethylmethyl-d-fructosid $C_8H_{16}O_6 =$
$H_3C\cdot O\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$ (Ringschluß über O) (Gemisch von zwei Stereoisomeren).

B. Aus Monomethyl-d-fructose oder Monomethyl-d-fructosediaceton und methylalkoh. Salzsäure (IRVINE, HYND, *Soc.* **95**, 1227). — Farbloser Sirup. — Wird leicht zu Monomethyl-d-fructose hydrolysiert (I., H.). Mit HCl-haltigem Aceton entsteht Monomethylfructosediaceton. Methyljodid und Silberoxyd liefern ein Gemisch von stereoisomeren Tetramethylmethylfructosiden.

Tetramethylmethyl-d-fructosid $C_{11}H_{22}O_6 =$
$H_3C\cdot O\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot C(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$ (Ringschluß über O) (Gemisch von zwei Stereoisomeren). *B.* Aus dem Gemisch der stereoisomeren Methyl-d-fructoside (s. o.) durch Methylierung mit Methyljodid und Silberoxyd (PURDIE, PAUL, *Soc.* **91**, 293). Aus Monomethylmethylfructosid und Methyljodid in Gegenwart von Silberoxyd (IRVINE, HYND, *Soc.* **95**, 1227). Aus

Tetramethyl-d-fructose durch Methylierung mit Methyljodid und Silberoxyd, oder mit Methylalkohol und Salzsäure (PURDIE, PAUL, *Soc.* **91**, 297). — Sirupöse Flüssigkeit. Kp_{10}: 132° bis 136°; Kp_{17}: 140—146° (P., P.). — Liefert beim Erhitzen mit verd. Salzsäure ein Gemisch von stereoisomeren Tetramethyl-d-fructosen (P., P.). Reduziert FEHLINGsche Lösung nicht (P., P.).

Dimethylen-d-fructose $C_8H_{12}O_6$ s. Syst. No. 3030.

d-Fructochloralose $C_8H_{11}O_6Cl_3$ s. Syst. No. 2735.

Diisopropyliden-d-fructose, d-Fructosediaceton $C_{12}H_{20}O_6$ s. Syst. No. 3030.

d-Fructoseoxim $C_6H_{13}O_6N = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Eintragen krystallisierter d-Fructose in konz. alkoholische Hydroxylaminlösung (WOHL, *B.* **24**, 995). — Kleine Krystalle. F: 118° (W.). — Beim Abdampfen mit konz. Natronlauge wird Blausäure abgespalten.

d-Fructoseketazin $C_{12}H_{24}O_{10}N_2 = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_3\cdot C(CH_2\cdot OH):N\cdot N:C(CH_2\cdot OH)\cdot[CH(OH)]_3\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus d-Fructose und Hydrazinhydrat in Methylalkohol (DAVIDIS, *B.* **29**, 2309). — Krystallpulver. — Zerfällt mit verdünnten Säuren unter Wasseraufnahme in d-Fructose und Hydrazin.

β) ***l-Fructose*** (Konfiguration entsprechend Formel II s. S. 918).

B. Bleibt nach Vergärung einer 10%igen wäßr. Lösung von dl-Fructose mit Bierhefe zurück (E. FISCHER, *B.* **23**, 389). Wurde nicht isoliert. Gibt mit essigsaurem Phenylhydrazin l-Phenylglykosazon.

γ) ***dl-Fructose, α-Acrose, Methose*** (Konfiguration entsprechend Formel I + Formel II s. S. 918).

B. Aus den Gemischen, welche bei der Kondensation von Dibromacrolein durch Barytwasser (E. FISCHER, TAFEL, *B.* **20**, 1092, 2566, 3389), von Glycerose durch 1%ige Natronlauge bei 0° (E. F., T., *B.* **20**, 3386) und von Glykolaldehyd (in 3%iger Lösung) durch 1%ige Natronlauge bei 0° (JACKSON, *Soc.* **77**, 129) entstehen, wurde dl-Fructose in Form ihres Osazons, des dl-Phenylglykosazons (α-Acrosazons) isoliert. Auch aus der rohen „Formose", einem Gemisch, welches sich bei passender Kondensation des Formaldehyds durch alkalische Agenzien bildet (vgl. S. 563), erhielt man das dl-Phenylglykosazon (E. FISCHER, *B.* **21**, 991; E. FISCHER, PASSMORE, *B.* **22**, 359; LOEW, *B.* **22**, 475; E. FISCHER, *B.* **23**, 388, 2127). Da dl-Phenylglykosazon auch aus dl-Glykose und dl-Mannose entsteht, so ist die Anwesenheit der dl-Fructose in obigen Gemischen nicht mit Sicherheit nachgewiesen, doch sprechen dafür die leichte Zersetzbarkeit dieser Reaktionsgemische durch verdünnte Salzsäure (LOEW, *B.* **22**, 476), das Ausbleiben einer Phenylhydrazon-Ausscheidung mit essigsaurem Phenylhydrazin (E. FISCHER, *B.* **23**, 387) und die Osazonbildung mit Methylphenylhydrazin (NEUBERG, *B.* **35**, 2630). dl-Fructose entsteht aus α-Acrosamin mit salpetriger Säure (E. F., T., *B.* **20**, 2573). Beim Behandeln von α-Acroson $C_6H_{10}O_6$ mit Zinkstaub und Essigsäure (E. F., T., *B.* **22**, 100). — Flocken, die bald zu einem Sirup zerfließen (E. FISCHER, *B.* **22**, 100). Schmeckt süß. — Reduziert FEHLINGsche Lösung (E. FISCHER, *B.* **22**, 100). Wird von Natriumamalgam zu dl-Mannit reduziert. Beim Erwärmen mit essigsaurem Phenylhydrazin entsteht α-Phenylacrosazon (E. FISCHER, *B.* **22**, 100). Gärt leicht mit Hefe, wobei l-Fructose unvergoren zurückbleibt (E. FISCHER, *B.* **23**, 389).

α-Acroson, dl-Glykoson $C_6H_{10}O_6$ s. S. 933.

α-Phenylacrosazone, dl-Phenylglykosazon s. Syst. No. 2006.

α-Acrosamin $C_6H_{13}O_5N = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$ s. Syst. No. 360.

b) ***Sorbosen*** $C_6H_{12}O_6$ =

$$\text{I. } HO\cdot CH_2\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH \quad \text{und II. } HO\cdot CH_2\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH.$$

a) ***d-Sorbose, linksdrehende Sorbose, d-Sorbinose, Sorbin*** (Konfiguration entsprechend Formel I). *B.* Bei der Gärung des Saftes von Vogelbeeren (Sorbus aucuparia L.) (PELOUZE, *A. ch.* [3] **35**, 222; *A.* **83**, 47; VINCENT, *Bl.* [2] **34**, 218) durch ein besonderes Bacterium: das Sorbosebacterium (Bacterium xylinum) (BERTRAND, *C. r.* **122**, 900; *Bl.* [3] **15**, 627; *A. ch.* [3] **8**, 183, 227; EMMERLING, *B.* **32**, 541; SMITH, TOLLENS, *B.* **33**, 1285).

Ist im Safte reifer Vogelbeeren nicht fertig gebildet enthalten (Byschl, *J.* 1854, 664; Delffs, *J.* 1871, 799; Bertrand, *Bl.* [3] 15, 627), sondern entsteht erst nachträglich durch den bakteriellen Oxydationsprozeß aus d-Sorbit (Freund, *J. pr.* [2] 43, 549; *M.* 11, 574; Bertrand, *A. ch.* [8] 3, 198). Durch Saccharomyces mycoderma wird Sorbit (entgegen den Angaben von Matrot, *C. r.* 125, 876) nicht in d-Sorbose übergeführt (Bertrand, *C. r.* 126, 653; *Bl.* [3] 19, 302; *A. ch.* [8] 3, 194), ebensowenig durch Penicillium glaucum oder Mycoderma aceti (Bertrand, *A. ch.* [8] 3, 195, 227). — *Darst.* Aus Sorbit: In einer Hefenabkochung (welche im Liter 5 g Verdampfungsrückstand enthält) löst man d-Sorbit (auf 100 Tle. Hefenabkochung 5 Tle. Sorbit); man sterilisiert bei 110—115°, impft bei 25—30° mit Bacterium xylinum und läßt die Flüssigkeit in dünner Schicht stehen, bis das Reduktionsvermögen nicht mehr zunimmt. Die durch Bleiessig geklärte Flüssigkeit dampft man im Vakuum zum Sirup ein, der beim Erkalten krystallisiert. Man verrührt die Krystallmasse mit Alkohol, saugt ab und wäscht mit Alkohol aus (Bertrand, *A. ch.* [8] 3, 230). Aus Vogelbeerensaft: Man läßt den Vogelbeerensaft nach Zugabe von etwas Hefe gären, verdünnt dann mit Wasser, so daß der Gehalt an gelösten Substanzen höchstens 10% beträgt, sterilisiert durch kurzes Aufkochen, bringt die Flüssigkeit auf 25°, impft mit Bacterium xylinum, läßt die Flüssigkeit in dünner Schicht stehen und dampft, sobald die Reduktionskraft nicht mehr zunimmt, die mit Bleiessig gereinigte Flüssigkeit im Vakuum zum Sirup ein. Zu diesem gibt man soviel Schwefelsäure, daß die vorhandenen Salze in Sulfate verwandelt werden, extrahiert alsdann mit Alkohol, welcher die Sulfate zurückläßt, und dampft die alkoholische Lösung ein. Sie hinterläßt die Sorbose als bald krystallisierenden Sirup (Bertrand, *A. ch.* [8] 3, 233).

Rhombische (Berthelot, *A.* 83, 55; van Lier, *R.* 19, 6) Krystalle. Schmeckt so süß wie Rohrzucker (Pelouze, *A.* 83, 50). F: 165° (van Ekenstein, Blanksma, *R.* 27, 4). D^{17}: 1,612 (Lobry de Bruyn, van Ekenstein, *R.* 19, 5); D^{15}: 1,654 (Pelouze, *A.* 83, 50). — 10 ccm einer bei 17° gesättigten wäßr. Lösung enthalten 5,5 g (Lobry de Bruyn, van Ekenstein, *R.* 19, 6). Spezifische Gewichte wäßr. Lösungen von d-Sorbose: Smith, Tollens, *B.* 33, 1289. 10 ccm einer bei 17° gesättigten Lösung in Methylalkohol enthalten 0,13 g d-Sorbose (Lobry de Bruyn, van Ekenstein, *R.* 19, 6). Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol (Pelouze, *A.* 83, 50). 10 ccm einer bei 17° gesättigten Lösung in absolutem Alkohol enthalten 0,025 g (Lobry de Bruyn, van Ekenstein, *R.* 19, 6). 10 ccm einer bei 12,8° gesättigten Lösung in 85%igem Alkohol enthalten 0,1713 g (Adriani, *R.* 19, 184). — d-Sorbose ist in wäßr. Lösung linksdrehend; [α]: —42,9° (in 1%ig. wäßr. Lösung) (van Ekenstein, Blanksma, *R.* 27, 4). Die spez. Drehung nimmt mit dem Steigen der Temperatur ab, mit dem Steigen der Konzentration der Lösungen zu. $[\alpha]_D^t$: —(42,65 + 0,047·p — 0,00007 p²)° (R. H. Smith, Tollens, *B.* 33, 1290). In 85%igem Alkohol ist d-Sorbose rechtsdrehend; $[\alpha]_D^{12,8}$: +41,8° (0,1713 g in 10 ccm Lösung) (Adriani, *R.* 19, 184). — Molekulare Verbrennungswärme: 668,6 Cal. (Stohmann, Langbein, *J. pr.* [2] 45, 305).

Wird durch Einw. von Brom in wäßr. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur während mehrerer Tage nicht verändert (Kiliani, Scheibler, *B.* 21, 3277). Wird von wäßr. Jod-Boraxlösung nicht angegriffen (Romijn, *Fr.* 36, 355). Beim längeren Erhitzen mit konz. Salpetersäure wird Oxalsäure gebildet (Pelouze, *A.* 83, 51). Erwärmt man 1 Tl. Sorbose mit 2½ Tln. Wasser und 2½ Tln. Salpetersäure (D: 1,32), so entstehen Oxalsäure, d-Weinsäure, Traubensäure, Mesoxalsäure und eine Trioxyglutarsäure (Dessaignes, *A. Spl.* 2, 242; vgl.: Kiliani, Scheibler, *B.* 21, 3278; Lobry de Bruyn, van Ekenstein, *R.* 19, 2). Liefert bei der Oxydation mit Kupferhydroxyd in alkalischer Lösung Kohlensäure, Ameisensäure und Glycerinsäure (Habermann, Hönig, *M.* 5, 213). Bei der Oxydation mit Chlor und Silberoxyd wird Glykolsäure gebildet (Hlasiwetz, Habermann, *A.* 155, 129). — Bei der Reduktion durch Natriumamalgam in saurer Lösung entsteht ein Gemisch von d-Sorbit und d-Idit (Bertrand, *A. ch.* [8] 3, 240; Lobry de Bruyn, van Ekenstein, *R.* 19, 3). — Sorbose gibt mit fuchsinschwefliger Säure keine Farbenreaktion (Villiers, Fayolle, *Bl.* [3] 11, 692, 818). — Bei anhaltendem Kochen von 10 g Sorbose mit 50 ccm Wasser und 5 ccm konz. Salzsäure bilden sich Lävulinsäure und Huminstoffe (Smith, Tollens, *B.* 33, 1286). Konz. Schwefelsäure wirkt rasch ein, die Lösung färbt sich rotgelb, beim gelinden Erwärmen bildet sich eine schwarze Masse (Pelouze, *A.* 83, 51). Sorbose liefert bei der Nitrierung mit Salpetersäure und Schwefelsäure ein Sorbinosantrinitrat (s. S. 929) neben einem öligen Produkt (Will, Lenze, *B.* 31, 79). Beim Erhitzen mit Oxalsäure unter Druck entsteht Oxymethyl-furfurol (Lintner, Düll, *Ch. Z.* 19, 217; Kiermayer, *Ch. Z.* 19, 1005; vgl. Fenton, Robinson, *Soc.* 95, 1338). — Bildet mit NH_3 in Methylalkohol die sehr unbeständige krystallinische Verbindung $C_6H_{13}O_5N$ (?) (Lobry de Bruyn, van Leent, *R.* 15, 82). Bräunt sich beim Erhitzen mit Alkalien (Pelouze, *A.* 83, 51). Mit verdünnten Alkalien erfolgt zum Teil eine Umlagerung, wobei (neben anderen Zuckern) l-Galaktose entsteht (Lobry de Bruyn, van Ekenstein, *R.* 19, 10). Bei der Einw. von Ammoniak in Gegenwart von Zinkhydroxyd, Cadmiumhydroxyd oder Alkalihydroxyd entsteht α-Methyl-imidazol (Windaus, *B.* 40, 800; Knoop, Windaus, D. R. P. 183588; *C.* 1907 I, 1648). — Sorbose verbindet sich mit Kochsalz zu einer krystallinischen Verbindung (Pelouze, *A.* 83, 50). Wird

von Bleiessig nicht gefällt, wohl aber nach Zusatz von Ammoniak (PELOUZE, *A.* 83, 52). — Sorbose verbindet sich mit essigsaurem Phenylhydrazin zu d-Sorbose-Phenylosazon, welches mit den Phenylosazonen der d-Gulose und der d-Idose identisch ist (E. FISCHER, *B.* 20, 827; LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* 19, 7; E. FISCHER, FAY, *B.* 28, 1982). — Gärt nicht mit Bierhefe (E. FISCHER, THIERFELDER, *B.* 27, 2035). Bei der Gärung mit faulem Käse und Kreide entstehen Alkohol, Milchsäure und Buttersäure (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 50, 350). Verhalten der d-Sorbose im Organismus: VOIT, *C.* 1897 II, 867.

Sorbose reduziert FEHLINGsche Lösung schon in der Kälte (PELOUZE, *A.* 83, 52). Sie gibt ähnliche Farbenreaktionen wie d-Fructose (s. S. 923), namentlich mit Resorcin und Salzsäure eine schön rote Färbung (SMITH, TOLLENS, *B.* 33, 1286). mit Naphthoresorcin und Salzsäure eine purpurrote Färbung (TOLLENS, RORIVE, *B.* 41, 1785; *C.* 1908 II, 447), mit Bromwasserstoff in Äther eine intensive Purpurfärbung (innerhalb 1 Stunde) (FENTON, GOSTLING, *Soc.* 73, 557; 75, 423; 79, 361). Farbenreaktionen mit α- und β-Naphthol, Resorcin, Kaliumdichromat und Salmiak, Ammoniummolybdat in alkoh.-schwefelsaurer Lösung: PINOFF, *B.* 38, 3308; vgl. dagegen SCHOORL, VAN KALMTHOUT, *B.* 39, 280. Gewichtsanalytische Bestimmung mit FEHLINGscher Lösung: SMITH, TOLLENS, *B.* 33, 1291. Bestimmung des Prozentgehaltes wäßr. d-Sorbose-Lösungen durch Polarisation: SMITH, TOLLENS, *B.* 33, 1287.

Sorbinosantrinitrat $C_6H_7O_{11}N_3 = C_6H_7O_5(NO_2)_3$. *B.* Beim Nitrieren der d-Sorbose (WILL, LENZE, *B.* 31, 79). — F: 40—45°.

Methyl-d-sorbosid $C_7H_{14}O_6 = HO \cdot CH_2 \cdot \underline{CH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C}(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$ (CH und C über O verbunden). *B.* Man erwärmt 1 Tl. d-Sorbose mit 10 Tln. wasserfreiem Methylalkohol, der 1% HCl enthält, bis zur Lösung und läßt dann 15 Stunden stehen (E. FISCHER, *B.* 28, 1159); man entfernt die Salzsäure durch Ag_2CO_3, dampft die filtrierte Lösung bis zum Sirup ein und extrahiert diesen durch ¼-stündiges Auskochen mit 50 Tln. Essigester. — Dicke Tafeln (aus Aceton). F: 120—122°. Für die wäßr. Lösung (c = 9,1; t = 20°) ist $[\alpha]_D$: —88,7°. Sehr leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. — Wird weder von Hefeninfus, noch von Emulsin gespalten.

Dimethylen-d-sorbose $C_8H_{12}O_6$ s. Syst. No. 3030.

β) ***l-Sorbose, rechtsdrehende Sorbose, Pseudotagatose*** (Konfiguration entsprechend Formel II, s. S. 927). *B.* Durch Erhitzen (70°; 3 Stunden) einer wäßr., 20%igen Lösung von d-Galaktose mit 3% (vom Gewicht des Zuckers) Kali neben d-Talose, d-Tagatose und Galtose (LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* 16, 267; 19, 5). Bei der Behandlung von l-Gulose oder von l-Idose mit Barytwasser in der Wärme (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *R.* 27, 3). — Krystalle (aus Alkohol). F: 165° (v. E., BL., *R.* 27, 4). Schmeckt ziemlich süß (L. D. B., v. E., *R.* 16, 267). D^{17}: 1,612 (L. D. B., v. E., *R.* 19, 5). 10 ccm der bei 17° gesättigten Lösung enthalten 5,58 g in Wasser, 0,132 g in absolutem Methylalkohol, 0,026 g in absolutem Alkohol (L. D. B., v. E., *R.* 19, 6). $[\alpha]_D$: +42,9° (in 1%iger wäßr. Lösung) (v. E., BL., *R.* 27, 4). — Wird durch Brom und Jod (in Boraxlösung) nicht angegriffen (L. D. B., v. E., *R.* 16, 268). Das Reduktionsvermögen gegenüber FEHLINGscher Lösung ist gleich jenem der d-Tagatose und etwas größer als jenes der d-Galaktose (L. D. B., v. E., *R.* 16, 267). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam l-Sorbit und l-Idit (L. D. B., v. E., *R.* 19, 8). Wird durch verdünnte Säuren leicht zerstört (L. D. B., v. E., *R.* 16; 268). Wird durch verdünnte Kalilösung teilweise in d-Galaktose zurückverwandelt (L. D. B., v. E., *R.* 16, 267). Gibt mit Phenylhydrazin ein Osazon, welches mit dem Phenylosazon der l-Gulose identisch ist (L. D. B., v. E., *R.* 19, 7). — Gärt nicht mit Hefe (LINDNER, *C.* 1901 I, 57, 404).

Methyl-l-sorbosid $C_7H_{14}O_6 = HO \cdot CH_2 \cdot \underline{CH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C}(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$ (CH und C über O verbunden). *B.* Aus l-Sorbose bei der Behandlung mit Methylalkohol, der 1—2% Chlorwasserstoff enthält (LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* 19, 7). — F: 119°. $[\alpha]_D$: +88,5° in wäßr. Lösung.

Dimethylen-l-sorbose $C_8H_{12}O_6$ s. Syst. No. 3030.

γ) ***d.l-Sorbose, racem. Sorbose*** (Konfiguration entsprechend Formel I + Formel II s. S. 927). Ist eine wahre Racemverbindung (ADRIANI, *R.* 19, 185). *B.* Beim Verdunsten einer wäßr. Lösung gleicher Mengen von d- und l-Sorbose (LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* 19, 5). — Krystalle. F: 154° (L. DE B., VAN E.). D^{17}: 1,638 (L. DE B., VAN E.). In 10 ccm einer bei 12,8° gesättigten Lösung in 85%igem Alkohol sind 0,1223 g enthalten (ADR.).

c) ***Tagatosen*** $C_6H_{12}O_6$ =

```
             H  OH OH                                  OH H  H
I. HO·CH₂·C——C——C·CO·CH₂·OH   und   II. HO·CH₂·C——C——C·CO·CH₂·OH.
             OH H  H                                   H  OH OH
```

α) ***d-Tagatose*** (Konfiguration entsprechend Formel I). *B.* Neben d-Talose, l-Sorbose und einer kleinen Menge Galtose beim Erhitzen (70°; 3 Stunden) einer wäßr. 20°/₀igen Lösung von d-Galaktose mit 3°/₀ (vom Gewicht des Zuckers) Kali (LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* 16, 265; 19, 5). — F: 124°. Geschmack ziemlich süß. Etwas löslicher als die l-Sorbose. Eine bei 22° gesättigte wäßr. Lösung enthält 60°/₀ d-Tagatose; 100,5 ccm einer bei 22° gesättigten Lösung in Alkohol enthalten 0,0155 g, in Methylalkohol 0,095 g. $[\alpha]_D$ einer 1°/₀igen wäßr. Lösung: +1°, beim Erhitzen auf 60°: —2,6°. — Ist gegen Brom und Jod in schwach alkalischer Lösung ebenso beständig wie d-Fructose. Das Reduktionsvermögen gegenüber FEHLINGscher Lösung ist ein wenig größer als jenes der Galaktose. Durch verdünnte Alkalilösung erfolgt partielle Umlagerung in d-Galaktose. Wird durch verdünnte Säuren leicht zerstört. Gibt mit Resorcin und Salzsäure intensive rotviolette Färbung, mit Phenylhydrazin das Phenyl-d-galaktosazon. Nicht gärungsfähig.

β) ***dl-Tagatose*** (Konfiguration entsprechend Formel I + Formel II). *B.* Bei der Oxydation des Dulcits mit Bleisuperoxyd und Salzsäure (E. FISCHER, *B.* 27, 1525; NEUBERG, *B.* 35, 2629). Wurde nur in Form ihres Methylphenylosazons isoliert (NEUBERG). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam dl-Talit (E. FISCHER, *B.* 27, 1525).

3. ***Glutose*** $C_6H_{12}O_6$. Vielleicht ein Gemisch von stereoisomeren 3-Ketohexosen HO·CH₂·CH(OH)·CH(OH)·CO·CH(OH)·CH₂·OH (vgl. LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* 16, 276; NEF, *A.* 357, 296). *V.* In den exotischen Melassen (entstanden aus d-Glykose infolge der umwandelnden Einw. des Kalkes); z. B. enthielt eine Melasse von Louisiana ca. 4,8°/₀ Glutose (L. DE B., v. E., *R.* 16, 258, 280). — *B.* Bei der gegenseitigen Umwandlung von d-Glykose, d-Mannose und d-Fructose unter dem Einfluß von Alkalien; am besten durch Erhitzen (100°; 1 Stunde) einer 20°/₀igen Lösung von Handelsfructose oder von aus Rohrzucker bereitetem Invertzucker mit Pb(OH)₂ (10°/₀ vom Zucker); die Bleisalze werden mittels Alkohols, der Rest des Metalles mittels alkoholischer Lösung von Weinsäure gefällt, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit reiner Hefe gären gelassen, wobei die Glutose fast rein zurückbleibt (LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* 16, 275). — Sirupförmig. Optisch inaktiv. Das Reduktionsvermögen gegenüber FEHLINGscher Lösung ist etwa halb so groß wie das der d-Glykose. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure erfolgt rasche Zersetzung. Wird durch verdünnte Alkalien direkt in Säuren, nicht in andere Zuckerarten verwandelt. Mit Kalk entsteht kein krystallinisches Calciumsalz (Unterschied von Galtose). Gibt mit Phenylhydrazin das Glutosazon, mit Resorcin und Salzsäure Rotfärbung.

4. ***Galtose*** $C_6H_{12}O_6$. Vielleicht ein Gemisch von stereoisomeren 3-Ketohexosen HO·CH₂·CH(OH)·CH(OH)·CO·CH(OH)·CH₂·OH (vgl. LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* 16, 276; NEF, *A.* 357, 296). — *B.* Neben d-Talose, l-Sorbose und d-Tagatose in kleiner Menge beim Erhitzen (70°; 3 Stunden) einer wäßr. 20°/₀igen Lösung von d-Galaktose mit 3°/₀ (vom Gewicht des Zuckers) Kali (LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* 16, 263). — *Darst.* Durch Erhitzen der d-Galaktose (20°/₀ige Lösung) mit Bleihydroxyd (10°/₀ vom Gewicht des Zuckers), neben etwas d-Talose (ca. 10°/₀); man fällt die Bleisalze mit Alkohol und entfernt das noch vorhandene Blei mit Weinsäure, die nicht veränderte Galaktose durch Gärung, die gleichzeitig entstandene d-Talose durch Fällung als Hydrazon mittels Naphthylhydrazins (L. DE B., v. E., *R.* 16, 269). — Nur als Sirup erhalten. Geschmack undeutlich süß. Fast inaktiv. — Reduktionsvermögen gegenüber FEHLINGscher Lösung: 50°/₀ von dem der d-Galaktose. Wird durch Jod in Boraxlösung oxydiert; dabei wird halb so viel Jod aufgenommen als von Aldohexosen. Wird durch verdünnte Salzsäure leicht zerstört. Bei der Destillation mit verdünnter Salzsäure bildet sich 4—5°/₀ Furfurol. Durch Alkalien wird Galtose nicht in andere Zuckerarten, sondern direkt in Säuren verwandelt. Mit Kalk entsteht ein krystallinisches Calciumsalz. Gibt mit Phenylhydrazin Galtosazon. Ist unvergärbar. Gibt mit Resorcin und Salzsäure Rotfärbung (L. DE B., v. E., *R.* 16, 276).

5. ***Formose*** $C_6H_{12}O_6$ ist der in reinem Zustande bisher nicht bekannte, durch ein in Äther leicht lösliches Phenylosazon vom Schmelzpunkt ca. 144° charakterisierte Hauptbestandteil eines Kondensationsproduktes („Rohformose"), das aus verdünnter Formaldehydlösung in der Kälte durch alkalische Agenzien entsteht. Die mit Kalk (s. S. 940) entstehende Rohformose

enthält ca. 75% Formose (LOEW, *B.* 22, 479). Formose entsteht auch durch Kochen von Polyoxymethylen mit Natriumsulfitlösung neben anderen zuckerartigen Produkten (SEYEWETZ, GIBELLO, *C. r.* 138, 152; *Bl.* [3] 31, 434). Über Bildung von Formose durch Kochen von Formaldehydlösung mit Zinn s. LOEW, *B.* 21, 274, 22, 471. Zur Geschichte der Formose vgl.: E. FISCHER, *B.* 23, 2126; *Ch. Z.* 21, 635; LOEW, *Ch. Z.* 21, 231, 718; TOLLENS, *Ch. Z.* 21, 636. — Darstellung der Rohformose: Man schüttelt eine $3^1/_2$—4%ige wäßr. Lösung von Formaldehyd mit etwas überschüssiger Kalkmilch eine halbe Stunde, filtriert, läßt das Filtrat 5—6 Tage stehen, neutralisiert dann mit Oxalsäure, verdunstet zum dünnen Sirup und fällt durch das gleiche Volum starken Alkohols den größten Teil des entstandenen Calciumformiats. Das Filtrat hiervon wird in gelinder Wärme verdunstet, der Rückstand in dem mehrfachen Volum starken Alkohols gelöst und durch Äther gefällt. Man löst den als zähe Masse ausgefallenen Zucker, der noch Calciumformiat enthält, in Wasser, entfernt den Kalk durch Oxalsäure, verdunstet die Lösung im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur zum Sirup, dem man schließlich die Ameisensäure durch Alkohol-Äther entzieht (LOEW, *J. pr.* [2] 33, 329; vgl. dazu L., *J. pr.* [2] 37, 203; *B.* 21, 273; 22, 470). 500 ccm 40%ige Formaldehydlösung werden, mit 5 Liter Wasser verdünnt, mit 20 g amorphem Bleihydroxyd (aus der Lösung von basischem Bleiacetat mit Kalilauge gefällt) etwa eine Stunde im siedenden Wasserbade erwärmt. Nach dem Verdampfen hinterbleibt ein sirupöser Rückstand, der, in einem Gemisch von Methylalkohol und Äthylalkohol gelöst, durch Fällung mit Äther von Bleisalzen befreit wird; man filtriert die ätherische Lösung und dampft bis zur sirupösen Konsistenz ein (LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* 18, 309; s. dazu LOEW, *B.* 39, 1592). — Rohformose ist ein farbloser Sirup. In Alkohol leicht löslich, in Äther unlöslich. Schmeckt intensiv süß. — Äußerst empfindlich gegen Säuren und Alkalien. Wird schon etwas unter 100° langsam unter Bräunung in einen bitter schmeckenden Körper verwandelt. Reduziert FEHLINGsche Lösung (etwa $^9/_{10}$ so stark wie Traubenzucker). Beim Erwärmen mit Salzsäure entsteht neben Furfurol viel Huminsubstanz, aber keine Lävulinsäure (vgl.: TOLLENS, *B.* 19, 2136; WEHMER, *B.* 20, 2615; LOEW, *B.* 20, 3039; WEHMER, TOLLENS, *A.* 243, 334). Gibt bei der Oxydation keine Säure mit 6 C-Atomen (LOEW, *B.* 20, 143). Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam keinen der bekannten Hexite; die Formose ist daher wahrscheinlich eine Ketose mit verzweigter Kohlenstoffkette (LOEW, *Ch. Z.* 21, 242). Gärt nicht mit Hefe. — Rohformose gibt die α-Naphtholreaktion, Resorcinreaktion, Phloroglucinreaktion und Orcinreaktion (NEUBERG, *H.* 31, 568, 573). Durch Einw. von Phenylhydrazin auf Rohformose (vgl.: LOEW, *J. pr.* [2] 33, 339; *B.* 22, 479; E. FISCHER, *B.* 21, 989; E. FISCHER, PASSMORE, *B.* 22, 359) entsteht ein Gemenge von Osazonen, unter denen das gegen 144° schmelzende „Phenylformosazon" (s. Syst. No. 2006) das Hauptprodukt ist.

Methylenitan hat BUTLEROW (*A.* 120, 295) eine unkrystallisierbare, zuckerartig schmeckende, schwach nach Caramel riechende Substanz genannt, welche er durch Kochen von Polyoxymethylen mit Kalkwasser erhielt. TOLLENS (*B.* 15, 1632; 16, 919) bereitet das Methylenitan durch Erwärmen von Formaldehydlösung mit Baryt auf 55—60°. Nach LOEW (*J. pr.* [2] 33, 342; 37, 203; *B.* 22, 480; *Ch. Z.* 21, 718) ist das Methylenitan ein Gemenge von Umwandlungsprodukten der Formose, dem noch unveränderte Formose beigemischt ist. E. FISCHER (*B.* 21, 991; s. auch *Ch. Z.* 21, 636) erhielt daraus durch Behandlung mit Phenylhydrazin das Phenyl-formosazon.

Verbindung $C_6H_{12}O_6$ (?). Ist nach BARTOLI, PAPASOGLI (*G.* 13, 292) vielleicht identisch mit dem Methylenitan von BUTLEROW (s. o.). *B.* Bei der Elektrolyse von mit verdünnter Schwefelsäure (10 Tle. H_2O, 1 Tl. H_2SO_4) angesäuertem Glycerin (3 Vol. Glycerin, 2 Vol. verdünnter Schwefelsäure), neben Polyoxymethylen usw. (RÉNARD, *A. ch.* [5] 17, 311; BARTOLI, PAPASOGLI, *G.* 13, 287). — Gelbbrauner Sirup. Schwärzt sich bei 80—100° und verbreitet Caramelgeruch (R.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Reduziert Silbernitrat und FEHLINGsche Lösung. Wird nicht durch Bleiessig, wohl aber durch ammoniakalische Bleizuckerlösung gefällt. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydiert (R.). — $4C_6H_{12}O_6+3BaO$. *B.* Beim Fällen einer alkoholischen Lösung von $C_6H_{12}O_6$ mit Baryt.

6. ***Zucker*** $C_6H_{12}O_6$. *B.* Aus Glykolaldehyd bei 2—3-stündigem Erhitzen im Vakuum auf 100° (FENTON, *Soc.* 71, 376, 380). — Gummiartige Masse. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem, absolutem Alkohol. Ist optisch inaktiv. — Reduziert schnell warme FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Gibt beim Erhitzen auf 140° Furfurol. Wird durch Hefe nicht vergoren. Gibt ein Hexosazon $C_{18}H_{22}O_4N_4$ vom Schmelzpunkt 168—170°. Beim Erhitzen im Vakuum auf 100—106° tritt Abspaltung von Wasser ein.

7. ***Cygnose*** $C_6H_{12}O_6$. *V.* In Gastrolobium calycinum (MANN, INCE, *C.* 1907 II, 1347). — Optisch inaktiv. Nicht vergärbar durch Hefe.

8. ***Cocaose*** $C_6H_{12}O_6$ (vielleicht identisch mit d-Talose). *B.* Durch Hydrolyse von C[illegible]citrin (Syst. No. 4776) mit verdünnter Schwefelsäure (HESSE, *J. pr.* [2] 66, 407). — [illegible]

loser süßer Sirup, der beim Stehen zu einem Hydrat $C_6H_{12}O_6+H_2O$ (Oktaeder; F: 89—90°) erstarrt. $[\alpha]_D^{15}$: +18,8° (in Wasser; c = 1,468, auf wasserfreie Substanz berechnet).

9. ***Loknose*** $C_6H_{12}O_6$. *B.* Entsteht, neben Lokansäure, beim Kochen von Lokaonsäure (Syst. No. 4776) mit verdünnter Schwefelsäure (KAYSER, *B.* 18, 3424). — Nadeln. Optisch-inaktiv. Reduziert nur halb soviel CuO wie Glykose.

10. ***Hederose*** $C_6H_{12}O_6$. *B.* Durch Behandlung von Hederin (Syst. No. 4776) mit verdünnter Schwefelsäure, neben Rhamnose und Hederidin (HOUDAS, *C. r.* 128, 1465). — Konzentrisch gruppierte Nadeln. F: 155°. Zeigt Birotation. $[\alpha]_D$ (nach dem Kochen der Lösung): +102,66°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2. Heptanpentol-(2.3.4.5.6)-ale-(1), Methylaldohexosen $C_7H_{14}O_6 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CHO$.

1. ***α-Rhamnohexose*** $C_7H_{14}O_6 = CH_3 \cdot C$—C—C—C—C·CHO [1] (oben: OH OH H H OH; unten: H H OH OH H). Zur Konfiguration vgl.: E. FISCHER, MORRELL, *B.* 27, 384. — *B.* Man bringt in eine bis zum Gefrieren abgekühlte Lösung von (20 g) α-Rhamnohexonsäurelacton in (200 g) Wasser allmählich (320 g) Natriumamalgam (mit $2^1/_2$% Natrium) und hält die Reaktion durch zeitweiligen Zusatz von H_2SO_4 stark sauer (E. FISCHER, PILOTY, *B.* 23, 3104). — Kurze Säulen oder dicke Tafeln (aus heißem Methylalkohol). F: 180—181°. Ziemlich schwer löslich in absolutem Alkohol, leichter in heißem Methylalkohol. Schmeckt süß. Zeigt Mutarotation; der Endwert für eine 9,6746%ige Lösung, die zuerst stärker links drehte, ist $[\alpha]_D^{20}$: —61,4° (E. F., P., *B.* 23, 3105. 3827). — Wird von Natriumamalgam zu Rhamnohexit reduziert. — Gärt nicht mit Bierhefe.

2. ***β-Rhamnohexose*** $C_7H_{14}O_6 = CH_3 \cdot C$—C—C—C—C·CHO [2] (oben: OH OH H H H; unten: H H OH OH OH). Zur Konfiguration vgl. E. FISCHER, MORRELL, *B.* 27, 384. — *B.* Durch Reduktion von β-Rhamnohexonsäurelacton mit Natriumamalgam, analog der α-Rhamnohexose (E. F., M., *B.* 27, 390). — Wurde nur in Form ihres Phenylosazons isoliert, das identisch ist mit dem Phenylosazon der α-Rhamnohexose.

b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_6$.

1. Hexantetrol-(3.4.5.6)-on-(2)-ale-(1), γ.δ.ε.ζ-Tetraoxy-α.β-dioxo-hexane, Hexosone $C_6H_{10}O_6 = HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CHO$.

1. ***Glykosone***, auch als ***Mannosone*** oder ***Fructosone*** zu bezeichnen, $C_6H_{10}O_6$ =

I. $HO \cdot CH_2 \cdot C$—C—C·CO·CHO (oben: H H OH; unten: OH OH H) und II. $HO \cdot CH_2 \cdot C$—C—C·CO·CHO (oben: OH OH H; unten: H H OH).

a) ***d-Form*** (Konfiguration entsprechend Formel I). *B.* Durch Oxydation von d-Glykose, d-Mannose oder d-Fructose mit Wasserstoffsuperoxyd (weniger gut mit Kaliumpersulfat) in Gegenwart von Ferrosalz (MORRELL, CROFTS, *Soc.* 75, 788, 789; 77, 1221; 81, 668. 669; vgl. M., CR., *Soc.* 83, 1284; M., BELLARS, *Soc.* 87, 280, 290). Durch Einw. von Chinon im Licht auf d-Glykose (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] 10 I, 95; *B.* 34, 1534). Durch Einw. von Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferrosalz auf Rohrzucker (M., CR., *Soc.* 77, 1220). Durch Spaltung von Phenyl-d-glykosazon mit konz. Salzsäure (E. FISCHER, *B.* 21, 2632; 22, 88). Beim Erhitzen von Phenyl-d-glykosazon mit o-Nitrobenzaldehyd in Alkohol auf 125° (M., BELLARS, *Soc.* 87, 290). Neben d-Glykose beim Erhitzen von Maltoson (Syst. No. 4754) mit verdünnter Schwefelsäure (LEWIS, *Am.* 42, 318). Neben d-Glykose bei der Einw. von Hefe-Maltase auf Maltoson (E. F., ARMSTRONG, *B.* 35, 3143). Neben d-Glykose beim Erhitzen von Isomaltoson (S. 895) mit Salzsäure (E. FISCHER, *B.* 23, 3691).

[1]) Die Konfiguration der Rhamnohexosen ist nach dem für die 4. Auflage geltenden Literatur-Schlußtermin [1. I. 1910] durch Untersuchungen von E. FISCHER, ZACH (*B.* 45, 3762 [1912]) vollständig aufgeklärt worden.

[2]) Vgl. Fußnote bei α-Rhamnohexose.

Neben d-Galaktose beim Erhitzen von Lactoson (Syst. No. 4752) mit Salzsäure (E. F., *B.* **21**, 2633). Neben d-Galaktose durch Spaltung von Melibioson (Syst. No. 4755) mit „Emulsin" oder Unterhefe (im letzteren Fall unterliegt die gleichzeitig gebildete d-Galaktose der Vergärung) (E. F., A.). — *Darst.* Man trägt 10 g Phenyl-d-glykosazon in 100 g Salzsäure (D: 1,19) ein, erwärmt rasch auf 40°, erhitzt 1 Minute lang auf 40°, kühlt dann auf 25° ab, läßt 5—10 Minuten stehen, bis eine Probe sich in viel Wasser bis auf einige Flocken löst, bringt nun in ein Kältegemisch, saugt nach $^1/_4$ Stunde das gefällte Phenylhydrazin-hydrochlorid ab, wäscht den Niederschlag mit wenig konz. Chlorwasserstoffsäure, verdünnt das Filtrat mit 1 Liter Wasser, neutralisiert die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Bleiweiß, filtriert, kühlt die Lösung auf 0° ab, versetzt tropfenweise mit Barytwasser, bis die Lösung auch nach $^1/_4$ Stunde noch deutlich alkalisch reagiert, filtriert, zerlegt den gewaschenen bleihaltigen Niederschlag des Glykosons durch H_2SO_4, entfernt die überschüssige Schwefelsäure durch $BaCO_3$, entfärbt die neutrale Flüssigkeit mit Tierkohle, filtriert, verdunstet die Lösung im Vakuum, wobei ausfallendes Bariumdicarbonat abfiltriert wird, und nimmt den Rückstand mit absolutem Alkohol auf, der beim Abdampfen im Vakuum reines Glykoson hinterläßt (E. Fischer, *B.* **22**, 88). — Sirup, der in der Kälte amorph erstarrt. Löst sich in siedendem absolutem Alkohol und wird daraus durch Äther in Flocken gefällt. In Wasser schwach linksdrehend (E. F., *B.* **22**, 89). Kaum süß (M., C., *Soc.* **75**, 789). — Wird durch Alkalien sehr leicht zersetzt (E. F., *B.* **22**, 89). Reduziert Fehlingsche Lösung (E. F., *B.* **21**, 2632; **22**, 89) schon in der Kälte (M., Cr., *Soc.* **81**, 669). Bei der Einw. von Barytwasser entsteht d-Glykonsäure (Lewis, *Am.* **42**, 318). Die Oxydation mit Brom in wäßr. Lösung bei 40° führt zu d-Erythronsäure (M., Cr., *Soc.* **81**, 671). Wird von Zinkstaub und Essigsäure zu d-Fructose reduziert (E. F., *B.* **22**, 94). Beim Erhitzen mit Wasser auf 140° entsteht Furfurol (E. F., *B.* **22**, 93). Beim Kochen mit Salzsäure entsteht Kohlensäure und eine kleine Menge Lävulinsäure (E. F., *B.* **22**, 94). Gibt nicht die Aldehydreaktion mit Benzolsulfhydroxamsäure (Angeli, Marchetti, *R. A. L.* [5] 17 II, 365). Liefert mit Cyanwasserstoff in konz. wäßr. Lösung bei 50° ein krystallinisches Produkt (E. F., *B.* **22**, 89). Die wäßr. Lösung gibt beim Erwärmen mit Anilinacetat einen Niederschlag (M., Cr., *Soc.* **75**, 789). Verbindet sich mit aromatischen o-Diaminen (E. F., *B.* **22**, 93; M., Cr., *Soc.* **75**, 789). Liefert mit essigsaurem Phenylhydrazin schon in der Kälte Phenyl-d-glykosazon (E. F., *B.* **21**, 2632); tritt mit sekundären Hydrazinen (z. B. Methylphenylhydrazin) je nach den Bedingungen zum Hydrazon oder Osazon zusammen (E. F., *B.* **22**, 90; M., Cr., *Soc.* **75**, 788). Reagiert mit Benzoylhydrazin (M., Cr., *Soc.* **75**, 789). — Gärt nicht mit Hefe (E. F., *B.* **21**, 2632; **22**, 89).

b) ***l*-Form** (Konfiguration entsprechend Formel II s. S. 932). *B.* Durch Zerlegung von Phenyl-l-glykosazon mit starker Salzsäure (E. Fischer, *B.* **23**, 375). — Nicht näher beschrieben.

c) ***dl*-Form, *α*-Acroson** (Formel I + Formel II s. S. 932). *B.* Beim Behandeln von *α*-Acrosazon (Phenyl-dl-glykosazon) mit konz. Salzsäure, analog d-Glykoson (E. Fischer, Tafel, *B.* **22**, 98). — Sirup, der in der Kälte amorph erstarrt. Löslich in heißem absolutem Alkohol. — Wird von Alkalien schon in der Kälte verändert. Wird von Zinkstaub und Essigsäure zu *α*-Acrose reduziert. Beim Erhitzen mit Wasser auf 140° entsteht Furfurol. Beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht etwas Lävulinsäure. Liefert mit essigsaurem Phenylhydrazin schon in der Kälte *α*-Acrosazon.

2. ***d*-Galaktoson** $C_6H_{10}O_6$. Vgl. darüber: E. Fischer, *B.* **22**, 96; Morrell, Crofts, *Soc.* **77**, 1219.

2. Verbindung $C_{12}H_{22}O_6 = (CH_3)_2C(OH)\cdot C(OH)(CO\cdot CH_3)\cdot C(OH)(CO\cdot CH_3)\cdot C(OH)(CH_3)_2$ (?) s. S. 738.

c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_6$.

3.5-Dimethylol-3.5-diäthylon-heptandion-(2.6), Dimethylol-methylen-bis-acetylaceton $C_{13}H_{20}O_6 = (CH_3\cdot CO)_2C(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C(CH_2\cdot OH)(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Man kondensiert Acetylaceton mit 6 Mol. Formaldehyd (bei Gegenwart von Diäthylamin), kocht das erhaltene Rohprodukt mehrmals mit Äther aus und läßt die ätherischen Lösungen krystallisieren (Knoevenagel, *B.* **36**, 2172). — Würfel (aus verdünntem Alkohol) mit 2 Mol. H_2O. F: 95°. Verliert das Krystallwasser im Vakuumexsiccator und bildet dann ein weißes Pulver, das bei 129° schmilzt. Leicht löslich in kaltem Eisessig, Essigester, löslich in Alkohol, Benzol, schwer löslich in kaltem Äther, sehr wenig in Wasser, Ligroin. — Liefert beim Behandeln (im wasserfreien Zustand) mit Chlorwasserstoff in Chloroform 1-Methyl-2.4-dimethylol-2.4-diacetyl-cyclohexen-(6)-on-(5) (Syst. No. 824).

Dioxim (?) $C_{12}H_{24}O_7N_2 = C_{12}H_{22}O_6N_2 + H_2O$ (?). *B.* Aus Dimethylolmethylenbisacetylaceton, in Alkohol gelöst, beim Versetzen mit salzsaurem Hydroxylamin und Sodalösung (KNOEVENAGEL, *B.* 36, 2173). — Krystalle (aus Alkohol). F: 252°.

6. Oxy-oxo-Verbindungen mit 7 Sauerstoffatomen.

Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n}O_7$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_7H_{14}O_7$, Heptosen.

1. *Heptanhexol-(2.3.4.5.6.7)-ale-(1), Aldoheptosen* $C_7H_{14}O_7$ = HO·CH_2·CH(OH)·CH(OH)·CH(OH)·CH(OH)·CH(OH)·CHO.

a) *d-Glyko-α-heptose, d-Gluco-α-heptose* $C_7H_{14}O_7$ =

```
          H   H   OH H   H
HO·CH2·C——C——C——C — C·CHO.
          OH  OH  H   OH  OH
```

Darst. Man versetzt 50 g d-Glyko-α-heptonsäure-lacton, gelöst in 500 g Wasser, im Kältegemisch mit 4 ccm verd. Schwefelsäure, dann mit 250 g Natriumamalgam (mit $2^1/_2$% Natrium), hält die Lösung (durch zeitweiligen Zusatz von verd. Schwefelsäure) fortwährend sauer, trägt noch zweimal je 250 g Natriumamalgam ein, versetzt die vom Quecksilber getrennte Lösung mit so viel Natronlauge, daß sie nach halbstündigem Stehen noch alkalisch reagiert, neutralisiert genau durch verd. Schwefelsäure, erhitzt mit Tierkohle, filtriert, fällt in der heißen Lösung Na_2SO_4 usw. durch das 8-fache Vol. heißen 96%ig. Alkohol, filtriert nach 12-stündigem Stehen, verdunstet das Filtrat und wäscht die auskrystallisierte Glykoheptose mit 50%igem, dann mit 80%igem und schließlich mit absolutem Alkohol (E. FISCHER, *A.* 270, 72). — Rhombische (HAUSHOFER, *A.* 270, 74) Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei 180—190° unter Zersetzung. Schmeckt schwach süß. 1 Tl. löst sich bei 14° in 10,5 Tln. Wasser; sehr leicht löslich in heißem Wasser; sehr schwer in absolutem Alkohol. Zeigt schwache Mutarotation; Endwert $[\alpha]_D^{20}$: —19,7° (in Wasser; 25 g in 25 ccm Lösung) (E. F.). Molekulare Verbrennungswärme: 783,9 Cal. (FOGH, *C. r.* 114, 921). — Einw. des elektrischen Gleichstromes: NEUBERG, *Bio. Z.* 17, 288. Reduziert FEHLINGsche Lösung etwas schwächer als d-Glykose (E. F.). Beim Erwärmen mit Bromwasser entsteht d-Glyko-α-heptonsäure (E. F.). Natriumamalgam erzeugt d-Glyko-α-heptit (E. F.). Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht sehr wenig Furfurol (E. F.). — Gärt nicht mit Hefe (E. F.; vgl. LINDNER, *C.* 1901 I, 57). Verhalten im Organismus: WOHLGEMUTH, *H.* 35, 573. — Farbenreaktionen: Beim Erwärmen mit Orcin und Salzsäure tritt blaurote Färbung ein; Phloroglucin bewirkt dunkelrote Färbung (WOHLGEMUTH, *H.* 35, 572). Läßt sich als Diphenylhydrazon quantitativ bestimmen (W.).

d-Glyko-α-heptose-hexanitrat $C_7H_8O_{19}N_6 = C_7H_8O_7(NO_2)_6$. *B.* Beim Nitrieren von d-Glyko-α-heptose (WILL, LENZE, *B.* 31, 79). — Durchsichtige Nadeln (aus Alkohol). F: 100°. $[\alpha]_D^{20}$: 104,8° in 3,4%iger alkoholischer Lösung. — Reduziert FEHLINGsche Lösung beim Erwärmen.

Methyl-d-glyko-α-heptosid $C_8H_{16}O_7$ =

```
HO·CH2·CH(OH)·CH(OH)·CH·CH(OH)·CH(OH)·CH·O·CH3.
                     |__________O__________|
```

Darst. Man löst 1 Tl. d-Glyko-α-heptose in 12 Tln. Methylalkohol (mit 0,8% HCl) durch $1^1/_2$-stündiges Kochen und erhitzt die Lösung 40 Stunden lang im Rohr auf 100°; die mit Ag_2CO_3 und wenig Methylalkohol behandelte Lösung wird zum dicken Sirup eingedampft, dieser mit $^1/_2$ Volum absol. Alkohol verdünnt und einige Tage stehen gelassen (E. FISCHER, *B.* 28, 1156). — Kleine Prismen (aus absolutem Alkohol). F: 168—170°. Fast unlöslich in Äther, löslich in ca. 20 Tln. heißem absolutem Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser. Süß. $[\alpha]_D^{20}$: 74,9° (in Wasser; p = 10,062). — Wird weder von Emulsin noch von Hefeninfus angegriffen.

d-Glyko-α-heptose-diäthylmercaptal $C_{11}H_{24}O_6S_2$ = HO·CH_2·[CH(OH)]$_5$·CH(S·C_2H_5)$_2$. *B.* Durch Schütteln von d-Glyko-α-heptose in rauchender Salzsäure mit Äthylmercaptan (E. FISCHER, *B.* 27, 678). — Krystalle (aus Wasser). F: 152—154°.

b) *d-Glyko-β-heptose, d-Gluco-β-heptose* $C_7H_{14}O_7$ =

```
          H    H   OH H    OH
HO·CH2 C——C——C——C——C·CHO.
          OH   OH  H   OH  H
```

B. Beim Behandeln von d-Glyko-β-heptonsäure-

lacton, gelöst in 10 Tln. Wasser, mit 12 Tln. Natriumamalgam (mit $2^1/_2$% Natrium) in Gegenwart von verd. Schwefelsäure, analog d-Glyko-α-heptose (E. FISCHER, *A.* 270, 87). — Sirup. — Liefert dasselbe Osazon wie d-Glyko-α-heptose.

c) ***Mannoheptosen*** $C_7H_{14}O_7$ =

```
              H  H  OH OH                                        OH OH H  H
I. HO·CH₂·C—C—C—C·CH(OH)·CHO u. II. HO·CH₂·C—C—C—C·CH(OH)·CHO.
              OH OH H  H                                         H  H  OH OH
```

α) ***d-Mannoheptose*** (Konfiguration entsprechend Formel I). *B.* Entsteht, neben d-Mannoheptonsäure, bei allmählichem Eintragen von 120 g Natriumamalgam (mit 2,5%) Natrium) in eine mit etwas Schwefelsäure angesäuerte und durch wiederholten Zusatz von 20%iger Schwefelsäure stets sauer zu haltende Lösung von 10 g reinem d-Mannoheptonsäurelacton in 100 ccm Wasser; man versetzt die vom Quecksilber abgegossene Lösung mit Natron bis zur bleibenden alkalischen Reaktion, filtriert, neutralisiert das Filtrat genau mit Schwefelsäure, dampft es bis zur beginnenden Krystallisation ein, gießt es in die 10-fache Menge siedenden absoluten Alkohols, löst den entstandenen Niederschlag in wenig heißem Wasser, trägt die Lösung wieder in siedenden Alkohol ein, filtriert das gefällte Natriumsalz ab und verdampft das Filtrat zum Sirup, welcher mit absolutem Alkohol übergossen nach 1—2 Tagen krystallinisch erstarrt. Die so erhaltene rohe Mannoheptose reinigt man, indem man das durch Zusatz von essigsaurem Phenylhydrazin zur kalten wäßr. Lösung erhaltene Phenylhydrazon aus heißem Wasser umkrystallisiert, durch rauchende Salzsäure zersetzt, die abgekühlte Lösung filtriert, das Filtrat mit Wasser verdünnt, mit $PbCO_3$ neutralisiert, filtriert, das Filtrat mit Barytwasser versetzt und mit Äther ausschüttelt; die wäßr. Lösung säuert man mit Schwefelsäure an, man entfernt die Salzsäure durch Ag_2CO_3, überschüssiges Silber genau durch Salzsäure und die Schwefelsäure genau durch Barytwasser und dampft die mit Tierkohle entfärbte Lösung im Vakuum zum Sirup ein, der nach dem Übergießen mit absol. Alkohol erstarrt (E. FISCHER, PASSMORE, *B.* 23, 2228). Entsteht auch bei der Oxydation von d-Mannoheptit (Perseit) $C_7H_{16}O_7$ durch verd. Salpetersäure (D: 1,14) bei 45° (E. FISCHER, PASSMORE). — Sehr feine Nadeln (aus Alkohol). F: 134—135° (korr.). Schmeckt süß. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, selbst in der Hitze. Zeigt in wäßr. Lösung Mutarotation; für eine frisch bereitete Lösung von 1,7317 g in 16 g Wasser ist $[\alpha]_D$: +85,05° bei 20°, nach 24-stündigem Stehen wird der konstante Endwert $[\alpha]_D$: +68,64° erreicht (E. F., P.). — Wird aus der wäßr. Lösung durch Bleiessig gefällt. Wird von Natriumamalgam zu d-Mannoheptit (Perseit) $C_7H_{16}O_7$ reduziert (E. F., P.). Mit HCN entsteht das Nitril der d-Mannooctonsäure (E. FISCHER, *B.* 23, 936). Nicht gärungsfähig (E. F., P.). Gibt ein charakteristisches, in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Phenylhydrazon (E. F., P.).

β) ***l-Mannoheptose*** (Konfiguration entsprechend Formel II). *B.* Durch Reduktion einer schwach sauren Lösung von l-Mannoheptonsäurelacton in Wasser mit Natriumamalgam bei 0°, wie bei d-Mannoheptose (SMITH, *A.* 272, 186). — Amorphes zerfließliches Pulver. — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht l-Mannoheptit. Gärt nicht mit Bierhefe. Gibt ein charakteristisches, in Wasser schwer lösliches Phenylhydrazon.

γ) ***dl-Mannoheptose*** (Formel I + Formel II). *B.* Aus dl-Mannoheptonsäurelacton, wie bei d-Mannoheptose (SMITH, *A.* 272, 188). — Sirup. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam dl-Mannoheptit. Gärt nicht mit Bierhefe.

```
                                                  H  OH OH H
d) d-Gala-α-heptose C₇H₁₄O₇ = HO·CH₂·C—C—C—C·CH(OH)·CHO.
                                                  OH H  H  OH
```

B. Man reduziert 50 g d-Gala-α-heptonsäurelacton, gelöst in 450 g eiskaltem Wasser, mit 500 g Natriumamalgam (von $2^1/_2$%), engt die nach 1 Stunde mit H_2SO_4 neutralisierte Lösung ein, gießt sie allmählich in 15 Tle. heißen Alkohol, wodurch die Salze ausgeschieden werden, und dampft die alkoholische Lösung zum Sirup ein; zur Reinigung wird der Sirup in 10 Tln. kaltem Wasser gelöst, mit der Hälfte des Gewichts an Phenylhydrazin (in etwas Essigsäure gelöst) versetzt, das ausgeschiedene Phenylhydrazon aus Wasser umkrystallisiert und zerlegt, indem man 10 g in 400 ccm Wasser löst, 5 ccm Benzaldehyd unter Schütteln beifügt, $^1/_4$ Stunde zum Sieden erhitzt, filtriert, das Filtrat wiederholt ausäthert, mit Tierkohle reinigt und eindampft (E. FISCHER, *A.* 288, 144). — Sirup. Äußerst leicht löslich in Wasser, sehr

in absolutem Alkohol. Schmeckt süß. Dreht schwach nach links. — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht d-Gala-α-heptit. Bei der Anlagerung von HCN entsteht das Nitril der d-Galaoctonsäure. Wird von Hefe nicht angegriffen.

H OH OH H

e) *d-Gala-β-heptose* $C_7H_{14}O_7$ = HO·CH$_2$·C — C — C — C·CH(OH)·CHO. *B.* Bei der

OH H H OH

Reduktion von d-Gala-β-heptonsäurelacton mit Natriumamalgam (E. Fischer, *A.* 288, 154). — Dicke zugespitzte Säulen (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 195—199° (korr.) unter Zersetzung. Zeigt starke Mutarotation. Für die wäßr. Lösung ist bei p = 9,201 und t = 20° 10 Minuten nach der Auflösung [$α_D$]: —22,5°; nach 24 Stunden wird die Drehung konstant, [α]$_D$: —54,4°. Schmeckt süß.

2. ***Heptanhexol-(1.3.4.5.6.7)-on-(2), Perseulose*** $C_7H_{14}O_7$ =

H H OH

HO·CH$_2$·CH(OH)·C — C — C·CO·CH$_2$·OH[1]. *B.* Durch Oxydation des Perseits mittels

OH OH H

sehr aktiven Sorbosebacteriums (Bertrand, *C. r.* 147, 201; *Bl.* [4] 5, 629; vgl. Bertrand, *C. r.* 126, 763). — Gut ausgebildete, seidenglänzende Nadeln (aus wäßr. Lösung). F: 110° bis 115° (Zers.) (Maquennescher Block) (B., *C. r.* 147, 202; *Bl.* [4] 5, 631). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol. Geschmack sehr süß. Die wäßr. Lösung zeigt Mutarotation; in 10%iger wäßr. Lösung gleich nach der Auflösung ist [α]$_D$: mindestens —90°, nach einigen Stunden erreicht die Drehung den Endwert [α]$_D$: gegen —81° (B., *C. r.* 147, 202; *Bl.* [4] 5. 631). — Beständig gegen Bromwasser (B., *C. r.* 149, 225). Reduziert Fehlingsche Lösung schwächer als Glykose und stärker als Sorbose (B., *Bl.* [4] 5, 631). Wird in schwach schwefelsaurer Lösung durch Natriumamalgam zu einem Gemisch von Perseit und Perseulit reduziert (B., *C. r.* 149, 225). — Ist durch Hefe nicht vergärbar, hindert aber die Gärung der Saccharose nicht (B., *Bl.* [4] 5, 632). — Beim gelinden Erhitzen von einigen Milligramm Perseulose mit 2 ccm konz. Salzsäure und einigen Milligramm Orcin tritt rasch eine rotviolette Färbung auf. Gibt die Sseliwanowsche Farbenreaktion mit Resorcin-Salzsäure (B., *Bl.* [4] 5, 629).

3. *Volemose* $C_7H_{14}O_7$. *B.* Durch Oxydation des Volemits mit Salpetersäure (D: 1,14) oder mit Brom und Soda (E. Fischer, *B.* 28, 1974). Nur in Form ihres Phenylosazons dargestellt (s. Syst. No. 2006).

4. *Volemulose* $C_7H_{14}O_7$. *B.* Bei der Oxydation des Volemits durch das Sorbose-Bacterium (Bacterium xylinum) (Bertrand, *C. r.* 126, 764 Anm.; *Bl.* [3] 19, 348 Anm.). Volemulosephenylosazon s. Syst. No. 2006.

5. *Heptose* $C_7H_{14}O_7$. Nach Rosenberger, *H.* 49, 202, trat in einem Falle von Zuckerkrankheit eine Heptose im Harn auf.

2. Octanhexol-(2.3.4.5.6.7)-al-(1), Methylaldoheptose, Rhamnoheptose

OH OH H H H

$C_8H_{16}O_7$ = CH$_3$·C — C — C — C — C·CH(OH)·CHO (zur Konfiguration vgl. Fußnote

H H OH OH OH

bei Rhamnose, S. 870, und E. Fischer, Morrell, *B.* 27, 384). *B.* Man versetzt eine stets schwach sauer gehaltene Lösung von Rhamnoheptonsäurelacton rasch nacheinander mit kleinen Portionen Natriumamalgam (E. Fischer, Piloty, *B.* 23, 3107). — Sirup. [α]$_D^{20}$: + 8,4° (für eine wäßr. Lösung, welche 2,35 g in 25 ccm enthält). Äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Mit Blausäure entsteht das Nitril der Rhamnooctonsäure. Gibt ein in kaltem Wasser schwer lösliches Phenylhydrazon.

[1]) Diese Formel wurde unter Berücksichtigung der nach dem für die 4. Auflage geltenden Literatur-Schlußtermin [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von Peirce, *The Journal of Biological Chemistry* 23, 327; *C.* 1916 I, 289 konstruiert.

7. Oxy-oxo-Verbindungen mit 8 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n}O_8$.

1. Octanheptol-(2.3.4.5.6.7.8)-ale-(1), Aldooctosen $C_8H_{16}O_8$ = HO·CH₂·CH(OH)·CH(OH)·CH(OH)·CH(OH)·CH(OH)·CH(OH)·CHO.

a) *d-Glyko-a.a-octose* $C_8H_{16}O_8 = HO\cdot CH_2\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CH(OH)\cdot CHO$. *B.* Beim Behandeln von 50 g d-Glyko-*a.a*-octonsäurelacton, gelöst in 500 g Wasser, mit 625 g Natriumamalgam (mit 2½% Natrium) und verdünnter Schwefelsäure, im Kältegemisch (E. FISCHER, *A.* **270**, 95). — Krystallisiert mit 2 Mol. H_2O in feinen Nadeln (aus Wasser). Bei längerem Stehen im Vakuum entweicht das Krystallwasser teilweise, der Rest ist sehr schwer zu entfernen. Schmelzpunkt der wasserhaltigen Verbindung: 93°. Schwer löslich in absolutem Alkohol. Schmeckt süß. Zeigt Mutarotation; für eine wäßr. Lösung, welche 6,5% wasserhaltige Glykooctose enthält, ist der Endwert $[a]_D$: —50,5° (für die wasserfreie Substanz berechnet). — Durch Reduktion mit Natriumamalgam entsteht d-Glyko-*a.a*-octit. Mit HCN bilden sich die Nitrile der beiden stereoisomeren Glykononononsäuren. Liefert ein in kaltem Wasser schwer lösliches Phenylhydrazon. — Gärt nicht mit Hefe (E. F., *A.* **270**, 106).

b) *d-Mannooctose* $C_8H_{16}O_8 = HO\cdot CH_2\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CHO$. *B.* Durch Reduktion von d-Mannooctonsäurelacton mit Natriumamalgam (E. FISCHER, PASSMORE, *B.* **23**, 2234). — Sirup. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol. Schwach linksdrehend. — Wird von Natriumamalgam zu d-Mannooctit reduziert. Mit HCN entsteht das Nitril der d-Mannonononsäure. Schmeckt süß. Gibt ein auch in heißem Wasser schwer lösliches Phenylhydrazon. — Vergärt nicht mit Bierhefe.

c) *d-Gala-a.a-octose* $C_8H_{16}O_8 = HO\cdot CH_2\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}-CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CHO$. *B.* Bei der Reduktion von d-Gala-*a.a*-octonsäurelacton mit Natriumamalgam (E. FISCHER, *A.* **288**, 150). — Krystallisiert mit 1 Mol. H_2O in Blättchen (aus warmem Alkohol von 80%). F: 109—111° (korr.). Linksdrehend. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam d-Gala-*a.a*-octit. Gibt ein in kaltem Wasser schwer lösliches Phenylhydrazon.

2. Nonanheptol-(2.3.4.5.6.7.8)-al-(1), Methylaldooctose, Rhamnooctose $C_9H_{18}O_8 = CH_3\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CHO$ (zur Konfiguration vgl. Fußnote bei Rhamnose, S. 870, und E. FISCHER, MORRELL, *B.* **27**, 384). *B.* Durch Reduktion des Rhamnooctonsäurelactons mit Natriumamalgam (E. FISCHER, PILOTY, *B.* **23**, 3110). — Gibt ein in Wasser unlösliches Phenylosazon vom Schmelzpunkt: 216°.

b) Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-10}O_8$.

Dimethylol-dimethylen-tris-acetylaceton $C_{19}H_{28}O_8 = HO\cdot CH_2\cdot C(CO\cdot CH_3)_2\cdot CH_2\cdot C(CO\cdot CH_3)_2\cdot CH_2\cdot C(CO\cdot CH_3)_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Man kondensiert Acetylaceton mit 6 Mol. Formaldehyd in Gegenwart von Diäthylamin, kocht das erhaltene Rohprodukt zuerst mit Äther, dann mit Benzol aus und kocht den Rückstand kurze Zeit mit wenig Alkohol (KNOEVENAGEL, *B.* **36**, 2177). — Der in Alkohol nicht gelöste Rückstand schmilzt bei 167°, nach nochmaligem Kochen mit Alkohol bei ca. 177°. Etwas löslich in Chloroform. Löst sich bei langem Kochen in Alkohol unter Zersetzung. — Liefert beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Chloroformlösung, bei der Einw. von Ameisensäure oder Eisessig, sowie auch beim Schmelzen Dimethylentrisacetylaceton.

8. Oxy-oxo-Verbindungen mit 9 Sauerstoffatomen.

Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n}O_9$.

Nonanoctol-(2.3.4.5.6.7.8.9)-ale-(1), Aldononosen $C_9H_{18}O_9 = HO\cdot CH_2\cdot [CH(OH)]_7\cdot CHO$.

a) ***d-Glyko-α.α.α-nonose*** $C_9H_{18}O_9 = HO\cdot CH_2\cdot \underset{OH}{\overset{H}{C}}—\underset{OH}{\overset{H}{C}}—\underset{H}{\overset{OH}{C}}—\underset{OH}{\overset{H}{C}}—\underset{OH}{\overset{H}{C}}\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CHO$. *B.* Beim Behandeln von d-Glyko-α.α.α-nononsäure mit Natriumamalgam (E. Fischer, *A.* **270**, 104). — Sirup. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol. Dreht schwach nach rechts. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam d-Glyko-α.α.α-nonit. Liefert ein in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Phenylhydrazon. — Gärt nicht mit Hefe.

b) ***d-Mannononose*** $C_9H_{18}O_9 = HO\cdot CH_2\cdot \underset{OH}{\overset{H}{C}}—\underset{OH}{\overset{H}{C}}—\underset{H}{\overset{OH}{C}}—\underset{H}{\overset{OH}{C}}—CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CHO$. *B.* Durch Reduktion von d-Mannononononsäurelacton mit Natriumamalgam (E. Fischer, Passmore, *B.* **23**, 2237). — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt gegen 130°. Rechtsdrehend. — Gibt ein in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Phenylhydrazon. — Vergärt mit Hefe ebenso leicht wie Traubenzucker.

Vorbemerkungen
zu den alphabetischen Bandregistern.

1. Aufgenommen sind diejenigen im Text als Stichwörter enthaltenen Namen von Verbindungen, deren Anführung als für den Benutzer erwünscht gelten konnte.

Unberücksichtigt sind nur Derivate, die sich im Text an ihre Stammverbindung anschließen, geblieben, sofern sie im Text unter Stichwörtern gebracht sind, die lediglich die Art ihrer Ableitung von der Stammverbindung kennzeichnen. Dementsprechend sind z. B. nicht besonders aufgeführt: Ester, Chloride, Amide und andere Derivate von Säuren, wenn sie im Text den Säuren folgen und mit Namen wie „Isobutylester" (oder „Isobutylester der Methyläthylessigsäure"), „Chlorid", „Amid" usw. belegt sind. Der Name „Chlorid der Essigsäure" ist nicht in das Register aufgenommen, wohl aber der Name „Acetylchlorid".

Für jede Verbindung jeden denkbaren Namen — auch nur jeden naheliegenden Namen — aufzuführen, war selbstverständlich im Text nicht möglich, mußte also auch in den Registern unterbleiben. Findet der Benutzer einen ihm naheliegend erscheinenden Namen im Register nicht, so darf er nicht daraus schließen, daß die entsprechende Verbindung im Handbuche nicht enthalten ist. Das Aufsuchen im Text an der ihr systematisch zukommenden Stelle, welche an der Hand der „Leitsätze für die systematische Anordnung" (Bd. I, S. 1—46) zu ermitteln ist, schafft Gewißheit darüber, ob die gesuchte Verbindung zur Zeit des für das Handbuch geltenden Literatur-Schlußtermins (s. Bd. I, S. XXIII) bekannt war oder nicht.

Nichtbenannte Verbindungen sind im Register nach ihren empirischen Formeln unter dem Stichwort „Verbindung" aufgeführt und nach dem Richterschen System angeordnet.

2. Um dem Benutzer Zweifel zu ersparen, welche Reihenfolge der koordinierten Bestandteile der einzelnen Namen für die Einordnung in das alphabetische Register maßgebend war — ob z. B. $CH_2Cl(NO_2)$ unter Chlornitromethan oder Nitrochlormethan zu suchen ist — ist für diese Bestandteile eine Rangordnung aufgestellt worden, welche sich an das System des Handbuches anschließt. Nach dieser Rangordnung ist jedem Bestandteil seine Ordnungsnummer zuerteilt worden. Die Ordnungsnummern findet der Benutzer in der sich hier anschließenden alphabetischen Liste häufig vorkommender Element- und Radikalbezeichnungen (S. 941 ff.).

Zu beachten ist, daß die Liste nur für koordinierte Bestandteile gilt; z. B. wäre die Verbindung $\begin{matrix} CCl(NO_2)\cdot CO_2H \\ \vdots \\ CH(CH_3)\cdot CO_2H \end{matrix}$ unter „Chlor-nitro-methyl-bernsteinsäure" zu suchen. Sind dagegen Bestandteile vorhanden, welche anderen Bestandteilen subordiniert sind, so ist eine Gestaltung des Namens in Betracht zu ziehen, welche der Abhängigkeit der einzelnen Bestandteile voneinander entspricht, z. B. für $\begin{matrix} CH(NO_2)\cdot CO_2H \\ \vdots \\ CH(CH_2Cl)\cdot CO_2H \end{matrix}$ „Nitro-chlormethyl-bernsteinsäure".

Die im Sinne dieser Rangordnung gebildeten Namen stimmen meist mit den Stichwörtern des Textes überein. Wo aus besonderen Gründen im Text eine andere Reihenfolge der Anfangsbestandteile zu wählen war, ist für die Registernamen Umstellung erfolgt.

3. Alle Stellungsbezeichnungen (griechische Buchstaben, Ziffern, *o-*, *m-*, *p-*, *syn-*, *anti-*, *amphi-*, *cis-*, *trans-*) fallen im Register fort, desgleichen die Präfixe: „*mono-*, *rechts-*(d-), *links-*(l-), *racem.-*(dl-), *akt.-*, *inakt.-*, *normal-*, *prim.-*, *sek.-*, *tert.-*, *gem.-*, *vic.-*, *disj.-*, *symm.-*, *asymm.-*". Dagegen werden die Präfixe: „Iso-, Pseudo-, Cyclo-" aufgenommen und als Wortbestandteile behandelt.

4. Schwefelverbindungen, die sich von sauerstoffhaltigen Körpern durch Austausch von O gegen S ableiten, werden als Thioverbindungen bezeichnet. Die Benennung Sulfo- bleibt im allgemeinen für Derivate der Schwefelsäure vorbehalten.

5. Zusammenziehung voneinander folgenden Vokalen wird in den Registernamen vermieden, also:

nicht Tetracetyl,	sondern	Tetraacetyl,
„ Tetramino,	„	Tetraamino,
„ Nitranilin,	„	Nitroanilin.

Unterschieden wird indes Nitramino (bezw. Isonitramino) $NO_2.NH$ von Nitroamino $NO_2 + NH_2$.

6. Für gewisse häufig vorkommende gekuppelte Namensbestandteile werden abgekürzte Bezeichnungen gebraucht, z. B.:

Methoxy	für	Methyloxy
Äthoxy	„	Äthyloxy,
Phenoxy	„	Phenyloxy,
Kresoxy	„	Kresyloxy,
Acetoxy	„	Acetyloxy,
Formamino	„	Formylamino,
Acetamino	„	Acetylamino,
Benzamino	„	Benzoylamino.

7. Die Umlaute werden geschrieben ä, ö, ü, aber hinsichtlich der alphabetischen Reihenfolge behandelt wie ae, oe, ue.

Liste

von häufig vorkommenden

Element- und Radikal-Bezeichnungen

mit ihren für Zwecke der Registrierung bestimmten

Ordnungsnummern

(vgl. dazu § 2 der „Vorbemerkungen zu den alphabetischen Registern", S. 939).

Erläuterung für den Gebrauch: Bei gleichzeitiger Gegenwart mehrerer koordinierter Namensbestandteile (vgl. dazu S. 939, § 2) folgen sich in den Registernamen die einzelnen Bezeichnungen gemäß ihren Ordnungsnummern; z. B. ist der Name „Äthyl-vinyl-äther" im Register aufzusuchen, aber nicht der Name „Vinyl-äthyl-äther", weil Äthyl die Ordnungsnummer 41, Vinyl die höhere Ordnungsnummer 59 hat.

Angeführt sind in der Liste nur sprachlich einfache Bezeichnungen (wie Methyl, Oxy usw.), nicht aber sprachlich gekuppelte (wie Chlormethyl $—CH_2Cl$, Methylamino $—NH\cdot CH_3$, Methoxy $—O\cdot CH_3$ usw.). Für Anordnung sprachlich gekuppelter Bezeichnungen kommt in Betracht:

in erster Linie die Rangordnung, welche dem Hauptglied des bezeichneten Radikals — z. B. Methyl bei Chlormethyl, Amino bei Methylamino, Oxy bei Methoxy — zukommt,

und bei gleichem Hauptglied

in zweiter Linie die Rangordnung des Nebenglieds, z. B. Chlor bei Chlormethyl, Nitro bei Nitromethyl.

Beispiele: 1. Für die Verbindung $C_{10}H_4Cl(NO_2)(NH\cdot CH_3)(CH_2Br)$ kommt der Registername

Chlor-nitro-methylamino-brommethyl-naphthalin in Betracht, weil die Ordnungsnummern sind:

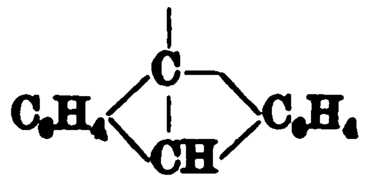
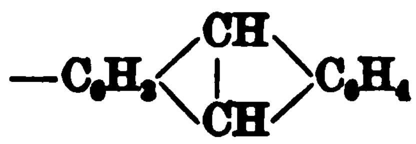
für	Chlor	2
„	Nitro	8
„	Amino	20
„	Methyl	39

2. Für die Verbindung $C_{10}H_5(CH_2Cl)(CH_2Br)(CH_2\cdot NH_2)$ kommt der Registername

Chlormethyl-brommethyl-aminomethyl-naphthalin in Betracht, weil die Ordnungsnummern sind:

für	Chlor	2
„	Brom	3
„	Amino	20

Name	Bedeutung	Ordnungs-Nummer	Name	Bedeutung	Ordnungs-Nummer
Acetonyl	$—CH_2\cdot CO\cdot CH_3$	133	Aldehydo	$—CHO$	139
Acetyl	$—CO\cdot CH_3$	141	Allyl	$—CH_2\cdot CH:CH_2$	62
Acetylenyl	$—C⋮CH$	72	Allyliden	$>CH\cdot CH:CH_2$	124
Acridyl	$—C_{13}H_8N$ (einwertige Radikale des Acridins)	192	Allylomethyl	$—CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$	66
			Amino	$—NH_2$	20
Äthanoyl	$—CO\cdot CH_3$	141	Amyl	$—C_5H_{11}$	46
Äthinyl	$—C⋮CH$	72	Anilino	$—NH\cdot C_6H_5$	21
Äthyl	$—CH_2\cdot CH_3$	41	Anisal	$>CH^1\cdot C_6H_4(O\cdot CH_3)^4$	128
Äthylen	$—CH_2\cdot CH_2—$	106	Anisidino	$—NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$	22
Äthyliden	$>CH\cdot CH_3$	119	Anisoyl	$—CO^1\cdot C_6H_4(O\cdot CH_3)^4$	151
Alanyl	$—CO\cdot C_2H_4(NH_2)$	172	Anisyl	$—CH_2^1\cdot C_6H_4(O\cdot CH_3)^4$	83

Name	Bedeutung	Ordnungs-Nummer
Anthranyl		103
Anthryl		102
Azido	$-N_3$ (Radikal der Stickstoffwasserstoffsäure)	9
Azimino	$-NH\cdot N:N-$ (cyclisch gebunden)	36
Azo	$-N:N-$	31
Azoxy	$-N_2(O)-$	33
Benzal	$>CH\cdot C_6H_5$	126
Benzenyl	$\geqslant C\cdot C_6H_5$	152
Benzhydryl	$-CH(C_6H_5)_2$	101
Benzoyl	$-CO\cdot C_6H_5$	149
Benzoylen	$-CO\cdot C_6H_4-$	168
Benzyl	$-CH_2\cdot C_6H_5$	82
Benzylen	$-CH_2\cdot C_6H_4-$	116
Benzyliden	$>CH\cdot C_6H_5$	126
Bornyl	$-C_{10}H_{17}$ (Radikal des Borneols)	74
Brom	$-Br$	3
Butenyl	$-CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_3$	64
Butyl	$-C_4H_9$	44
Butyryl	$-CO\cdot[CH_2]_2\cdot CH_3$	143
Caproyl	$-CO\cdot C_5H_{11}$	146
Capryl	$-C_8H_{17}$	50
Carbaminyl	$-CO\cdot NH_2$	162
Carbonyl	$>CO$	163
Carboxyl	$-CO_2H$	161
Carvacryl	$-C_6H_3<\begin{matrix}(CH_3)^2\\ [CH(CH_3)_2]^5\end{matrix}$	89
Carvyl	$-C_{10}H_{15}$ (Radikal des Carveols)	77
Ceryl	$-C_{26}H_{53}$	57
Cetyl	$-C_{16}H_{33}$	55
Chinolyl	$-C_9H_6N$ (einwertige Radikale des Chinolins)	191
Chlor	$-Cl$	2
Cinnamal	$>CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$	131
Cinnamenyl	$-CH:CH\cdot C_6H_5$	95
Cinnamoyl	$-CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$	155
Cinnamyl	$-CH_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$	96
Crotyl	$-CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_3$	65
Cuminal	$>CH^1$ $C_6H_4[CH(CH_3)_2]^4$	130
Cuminyl	$-CH_2^1$ $C_6H_4[CH(CH_3)_2]^4$	91
Cumyl	$-C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$ und $-C_3H_6\cdot C_6H_5$	86
Cyan	$-C:N$	165
Cyclobutyl	$-CH<\begin{matrix}CH_2\\ CH_2\end{matrix}>CH_2$	67
Cycloheptyl	$-CH<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}$	70
Cyclohexyl	$-CH<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CH_2$	69
Cyclohexyliden	$>C-CH_2\cdot CH_2$ $CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2$	125
Cyclopentyl	$-CH<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}$	68
Cyclopropyl	$-CH<\begin{matrix}CH_2\\ CH_2\end{matrix}$	63
Decyl	$-C_{10}H_{21}$	52
Desyl	$-CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$	138
Diazo	$-N_2\cdot OH$	32
Diazoamino	$-NH\cdot N:N-$ (acyclisch gebunden)	35
Diphenylyl	$-C_6H_4\cdot C_6H_5$	100
Dodecyl	$-C_{12}H_{25}$	54
Duryl	$-C_6H(CH_3)_4^{2.3.5.6}$ und $-CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)_2$	94
Eikosyl	$-C_{20}H_{41}$	56
Fenchyl	$-C_{10}H_{17}$ (Radikal des Fenchylalkohols)	76
Fluor	$-F$	1
Formyl	$-CHO$	139
Furfural	$>CH\cdot C_4H_3O$ (furyliertes Methylen)	181
Furfuroyl	$-CO\cdot C_4H_3O$ (Radikale der Furancarbonsäuren)	182
Furfuryl	$-CH_2\cdot C_4H_3O$ (furyliertes Methyl)	178
Furomethyl	$-CH_2\cdot C_4H_3O$ (furyliertes Methyl)	178
Furyl	$-C_4H_3O$ (einwertige Radikale des Furans)	176
Glycyl	$-CO\cdot CH_2\cdot NH_2$	171
Glykolyl	$-CO\cdot CH_2\cdot OH$	166
Glyoxyl	$-CO\cdot CHO$	169
Guanidino	$-NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$	27
Guanyl	$-C(:NH)\cdot NH_2$	164
Heptyl	$-C_7H_{15}$	49
Hexamethylen	$-CH_2\cdot[CH_2]_4\cdot CH_2-$	112

Register für den ersten Band.

Vorbemerkungen s. S. 939. 941.

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

I.

N.

O.

[1]) Unter dieser Rubrik sind die ohne spezielle Benennung aufgeführten Verbindungen vereinigt und nach dem RICHTERschen System angeordnet.

W.

X.

Y.

Z.

Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze.

Seite 74 Zeile 17 v. o. statt: „α-Methoxypropionsäure“ lies: „α-Äthoxypropionsäure“.

„ 83 „ 24 v. u. statt: „2.2-Fluor-1-chlor-äthan“ lies: „2.2-Difluor-1-chlor-äthan“.

„ 90 „ 7 v. o. statt: „2.2-Chlor-1-brom-äthan“ lies: „2.2-Dichlor-1-brom-äthan“.

„ 107 „ 10 v. o. streiche: „ , neben wenig $C_3H_3Cl_5$,“.

„ 194 nach Zeile 2 v. o. schalte ein: „Nach NEF (*A.* 308, 327) ist vorstehende Verbindung zu streichen“.

„ 483 Zeile 6 v. o. statt: „*β.δ-Dioxy-β-methyl-butan*“ lies: „*α.γ-Dioxy-γ-methyl-butan*“.

„ 483 „ 15 v. o. statt: „*γ.δ-Dioxy-β-methyl-butan*“ lies: „*α.β-Dioxy-γ-methyl-butan*“.

„ 492 „ 21 v. u. statt: „*β.β-Trimethyl*.....“ lies: „*β.β-Dimethyl*.....“.

„ 498 „ 11 v. o. statt: „*α.α'-Dimethyl-α.α'-tert.-butyl-*“ lies: „*α.α'-Dimethyl-α.α'-di-tert.-butyl-*“.

„ 521 „ 29 v. u. statt: „*β.δ.ε-Trioxy-β-*.....“ lies: „*α.β.δ-Trioxy-δ-*.....“.

„ 522 „ 5 v. o. statt: „*γ.ε.ζ-Trioxy-β-*.....“ lies: „*α.β.δ-Trioxy-ε-*.....“.

„ 522 „ 8 v. o. statt: „*γ.ε.ζ-Trioxy-γ-*.....“ lies: „*α.β.δ-Trioxy-δ-*.....“.

„ 682 „ 11 v. u. statt: „*γ-Oxo-β-*.....“ lies: „*β-Oxo-γ-*.....“.

„ 684 „ 26 v. o. statt: „*δ-Oxo-β-*.....“ lies: „*α-Oxo-γ-*.....“.

„ 691 „ 24 v. u. statt: „*δ-Oxo-β-*.....“ lies: „*β-Oxo-δ-*.....“.

„ 693 „ 8 v. o. statt: „*ε-Oxo-β-*.....“ lies: „*α-Oxo-δ-*.....“.

„ 694 „ 4 v. o. statt: „*γ-Oxo-β.β-*.....“ lies: „*β-Oxo-γ.γ-*.....“

„ 695 „ 24 v. u. statt: „*δ.δ-Dichlor-γ-oxo-β.β-*.....“ lies: „*α.α-Dichlor-β-oxo-γ.γ-*.....“.

„ 700 „ 5 v. u. statt: „*δ-Oxo-β-*.....“ lies: „*γ-Oxo-ε-*.....“.

„ 701 „ 21 v. o. statt: „*ε-Oxo-β-methyl-butan*“ lies: „*β-Oxo-ε-methyl-hexan*“.

„ 701 „ 3 v. u. statt: „*δ-Oxo-γ-*.....“ lies: „*γ-Oxo-δ-*.....“.

„ 702 „ 4 v. o. statt: „*ε-Oxo-γ-*.....“ lies: „*β-Oxo-δ-*.....“.

„ 702 „ 6 v. u. statt: „*δ-Oxo-β.β-*.....“ lies: „*β-Oxo-δ.δ-*.....“.

„ 703 „ 3 v. o. statt: „*δ-Oxo-β.γ-*.....“ lies: „*β-Oxo-γ.δ-*.....“.

„ 706 „ 28 v. u. statt: „*ε-Oxo-β-*.....“ lies: „*γ-Oxo-ζ-*.....“.

„ 706 „ 20 v. u. statt: „*ζ-Oxo-β-*.....“ lies: „*β-Oxo-ζ-*.....“.

„ 707 „ 1 v. o. statt: „*ζ-Oxo-γ-*.....“ lies: „*β-Oxo-ε-*.....“.

„ 707 „ 20 v. u. statt: „*δ-Oxo-γ.γ-*.....“ lies: „*γ-Oxo-δ.δ-*.....“.

„ 709 „ 7 v. u. statt: „*ε-Oxo-β-*.....“ lies: „*δ-Oxo-η-*.....“.

„ 709 „ 3 v. u. statt: „*ζ-Oxo-β-*.....“ lies: „*γ-Oxo-η-*.....“.

„ 710 „ 15 v. o. statt: „*ζ-Oxo-β.δ-*.....“ lies: „*β-Oxo-δ.ζ-*.....“.

Druck der Königl. Universitätsdruckerei H. Stürtz A. G., Würzburg.